PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juni 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 14 am 10. Juli 1928 — 29. Jahrgang

INHALT:

O. Hahn, Friedrich Giesel. Geb. 20. Mai 1852 — gest. 14. November 1927. S. 353.

Originalmitteilungen:

T. H. Gronwall, V. K. La Mer u. K. Sandved, Über den Einfluß der sogenannten höheren Glieder in der Debye-Hückelschen Theorie der Lösungen starker Elektrolyte. S. 358.

R. v. Hirsch u. R. Döpel, Die „Axialität" der Lichtemission und verwandte Fragen. S. 394.

A. Sellerio, Nachtrag zur Arbeit: Beziehungen zwischen Wärmeübergang und Reibung. S. 398.

Besprechungen:

M. Shibusawa, A Description of the Damages done by the Great Earthquake of Sept. 1, 1923 to the Electrical Installations in Japan. S. 399.

G. Mahler, Physikalische Formelsammlung. S. 399.

R. Lang, Experimentalphysik. I. Mechanik der festen, flüssigen und ganzen Körper. S. 399.

W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. S. 399.

E. Wicke, Konforme Abbildungen. S. 399.

R. Mayer, Beiträge zur Dynamik des Himmels und andere Aufsätze. S. 400.

Tagesereignisse. S. 400.

Personalien. S. 400.

Gesuche. S. 400.

Friedrich Giesel.

Geb. 20. Mai 1852 — gest. 14. November 1927.

Von Otto Hahn.

Am 14. November 1927 starb in Braunschweig der Altmeister der deutschen Radiumforschung Friedrich Giesel im bald vollendeten 76. Lebensjahr. Ein tragisches Geschick wollte es, daß er an den Wirkungen der Substanz dahingehen mußte, deren erste technische Herstellung die Welt ihm zu verdanken hat und deren heilspendende Strahlen seither so vielen Kranken Hoffnung und Linderung gebracht haben. Nach Aussage seines langjährigen nahen Freundes und Hausarztes erfolgte der Tod Giesels durch ein Lungenkarzinom, das sich wahrscheinlich als Metastase eines Radiumkarzinoms am Zeigefinger entwickelt hatte.

Friedrich Oskar Giesel wurde am 20. Mai 1852 in Winzig (Schlesien) als Sohn eines Arztes geboren. Er studierte 1872—74 an der Kgl. Gewerbeakademie in Berlin und war 1875 Assistent an der Versuchsstation deutscher Spiritusfabrikanten und vorübergehend Chemiker der Hoffmannschen Stärkefabrik in Salzuflen. Seine Promotion erfolgte 1876 in Göttingen.

Von 1876—1877 war er Assistent bei Prof. C. Liebermann an der Berliner Gewerbeakademie. Das Ergebnis dieser Lehrjahre ist in einer Anzahl interessanter Mitteilungen aus der damaligen Zeit in Gemeinschaft mit seinem Lehrer niedergelegt. Durch diese Arbeiten wurden die Voraussetzungen dafür geschaffen, die Giesel 1878 zur Annahme einer Stelle bei der Chininfabrik Braunschweig geeignet machten, eine Stelle, die er bis in die letzte Zeit seines Lebens dauernd innehatte und mit besonderem Erfolge ausfüllte.

Auch als leitender Chemiker der Chininfabrik, die er in späteren Jahren als Prokurist

vertrat, hielt er seine wissenschaftlichen Beziehungen zu seinem Lehrer Liebermann dauernd aufrecht. Menschlich waren beide durch eine Freundschaft miteinander verbunden, die erst mit dem Tode von Liebermann ihr Ende fand.

An dem Ausbau des Chininbetriebes der Firma war Giesel in hervorragender Weise beteiligt; in ihm vereinte sich starkes wissenschaftliches Interesse mit einem seltenen experimentellen Geschick, das ihn in die Lage versetzte, schwierige technische Aufgaben erfolgreich zu lösen. Die partielle Synthese des Kokains, wie sie die Technik heute fast allgemein anwendet, ist in erster Linie Giesel zu verdanken.

Aber nicht diese Leistungen waren es, die Giesels Namen in kurzer Zeit der ganzen Welt bekannt machten.

Von Jugend auf hatte Giesel besondere Begeisterung für naturwissenschaftliche Dinge; neue Entdeckungen zogen ihn an und zwangen ihn förmlich, sich selbst mit ihnen zu beschäftigen. Wie konnte es da ausbleiben, daß die ersten Nachrichten aus Paris von der Wundersubstanz Radium ihn eng in ihren Bann zogen? 1898 veröffentlichte das Ehepaar Curie die Reindarstellung des Radiums. Zunächst wohl nur aus Liebe am Experimentieren und aus Erkenntnisdrang machte sich Giesel — neben seiner Haupttätigkeit als organischer Chemiker — daran, das Radium auch in Deutschland darzustellen. Die Abscheidung und Reindarstellung gelang ihm überraschend schnell und schon 1899 erschienen die ersten Mitteilungen Giesels über das Radium und das von Frau Curie entdeckte Polonium.

Nur die volle Hingabe eines durchaus originellen, mit vorzüglicher Beobachtungsgabe ausgerüsteten Gelehrten konnte die Summe der nun folgenden wichtigen Entdeckungen — sozusagen im Nebenberuf — erzielen. Ihm gebührt das große Verdienst, die ersten hochwertigen Radiumsalze auf den Markt gebracht und dadurch der freien Forschung einen großen Anstoß gegeben zu haben. Als wesentliche Verbesserung der Anreicherung des Radiums führte Giesel dabei die fraktionierte Kristallisation der Bromide ein, gegenüber der von Frau Curie benutzten Chloridmethode. Die Anreicherung führt bei den Bromiden wesentlich schneller zum Ziele, und noch heute wird nach dem Gieselschen Fraktionierungsverfahren mit Erfolg gearbeitet. Der Preis dieser ersten Radiumpräparate betrug weniger als ein Zehntel des heutigen.

Giesel beobachtete als erster die Wirkung der α-Strahlen auf die Sidotsche Blende, eine Wirkung, die sich später in Form der Szintillationserscheinungen als eines der mächtigsten Hilfsmittel zu neuen Entdeckungen erwiesen hat (Zählung der α-Strahlen, Nachweis der Atomzertrümmerung durch Rutherford u. a. m.). Auch technisch war diese von Giesel zuerst beobachtete Einwirkung der Radiumstrahlen auf die Sidotsche Blende von großer Bedeutung. Die Chininfabrik Braunschweig war die erste Fabrik, die die sog. radioaktiven Leuchtmassen in den Handel brachte. Ihre Verwendung hat sich in der Folge zu einem großen, vielverzweigten Industriegebiet entwickelt.

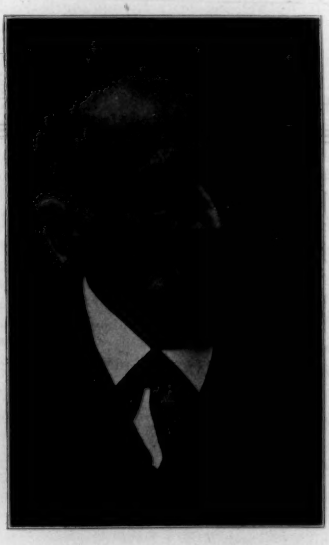
Giesel wies als erster die Ablenkung der β-Strahlen in einem starken Magnetfelde nach. Die modernen Untersuchungen der magnetischen β-Strahlspektren und ihre Verwendung zur Erforschung des Atomkerns basieren auf dieser Erkenntnis.

Mit dem Lanthan schied Giesel eine Substanz ab, die sich durch eine charakteristische, kurzlebige Emanation von den anderen Radioelementen unterschied. Giesel nannte die neue Substanz zuerst Emanationskörper aus Pechblende, später Emanium (1903).

In der Folgezeit zeigte sich die Identität des schon 1900 von Debierne aufgefundenen Actiniums mit dem Emanium Giesels, so daß der Name Emanium zugunsten des Actiniums aufgegeben werden mußte. Zugleich konnte aber nachgewiesen werden, daß Giesel als erster die reine Substanz in Händen gehabt hatte, während das ursprüngliche Actinium Debiernes ein Gemisch von Actinium mit Ionium und Thorium vorstellte, dem ursprüng-

lich auch die chemischen Eigenschaften des Thoriums zugesprochen worden waren.

Das Blei aus der Pechblende wurde von Giesel als radioaktiv erkannt und in seinem sog. β-Polonium hatte er das von Rutherford aus dem aktiven Niederschlag des Radiums isolierte RaE in Händen. Giesel verdanken wir die anfangs so rätselhafte Feststellung, daß die Temperatur einer starken Radiumsalzlösung dauernd höher ist als die der Umgebung. Verfärbungen von Mineralien, wie Steinsalz oder Flußspat wurden von ihm zuerst beobachtet. Er erkannte die gesundheitsschädlichen Wirkungen der Radiumstrahlen auf die Haut, beobachtete deren Fluoreszenzwirkung auf die Netzhaut des Auges, zeigte die Rotfärbung der Bunsenflamme durch Radiumsalze, die starke Zersetzung des Wassers durch Radiumstrahlen u. v. a. m.



Die Verleihung des Professortitels an Herrn Dr. Giesel, des Dr.-Ing. e. h. — Auszeichnungen, die dem nicht im offiziellen Hochschulbetrieb tätigen Chemiker nur selten zuteil werden — waren neben der allgemeinen Hochschätzung, der er sich in den Fachkreisen erfreute, ein äußeres Zeichen der Anerkennung seiner großen Verdienste um die deutsche Wissenschaft.

Der Krieg und die Nachkriegszeit hatte die wissenschaftliche Tätigkeit dieses rastlosen Forschers aufs schwerste eingeschränkt. Radium wird in Deutschland nicht mehr oder nur noch in kleinem Maßstabe hergestellt; das Ausgangsmaterial kommt ja in Deutschland nicht vor. Aber bis in die letzte Zeit hinein konnte man durch Professor Giesel Präparate erhalten, die sonst kaum irgendwo in der Welt zu haben waren. Vor allem sei hier das Actinium genannt, dem ja ein großer Teil seiner Forschungen gegolten hat.

So hat Giesel sowohl durch seine eigenen Forschungen als auch dadurch, daß er Fachgenossen der ganzen Welt jahrelang mit Präparaten versorgte, einen entscheidenden Anteil an der Entwicklung der Radiumforschung genommen; sein Name wird daher in der Geschichte dieser jungen Wissenschaft nicht vergessen werden.

Was die Persönlichkeit Giesels anbelangt, so gehörte er zu denen, die unabhängig von den Meinungen anderer ihre Ansicht von den Werten des Lebens sich selber bilden. Dies hing damit zusammen, daß er in allen Dingen wenig auf die Form gab und ihm alles auf die Sache ankam. Er selbst, ziemlich klein und hager von Figur, hielt nicht im geringsten auf sein Äußeres. Es war ihm lästig, irgendwie in der Öffentlichkeit auftreten zu müssen, oder gar Vorträge zu halten. Die Kunst des blendenden Vortrags war ihm nicht gegeben, und mußte er sprechen, so wirkte er nur durch den Inhalt, nicht durch die Form des Gebotenen. Dabei hörte er bei seinen vielseitigen Interessen an allem Neuen selbst sehr gern Vorträge und war ein eifriges Mitglied des Vereins für Naturwissenschaft in Braunschweig. Eine besondere Liebe hatte er für die Medizin, und über alle Fortschritte der ärztlichen Wissenschaft war er immer gut unterrichtet. Gar nicht ertragen konnte er es aber, wenn Ärzte über physikalische oder chemische Fragen, die sie nicht von Grund auf beherrschten, Arbeiten veröffentlichten und „Luftschlösser aufbauten".

Die engen Beziehungen zu seinem Lehrer Liebermann wurden schon erwähnt. Das Bild wäre aber nicht vollständig ohne des innigen Verhältnisses zu gedenken, das ihn mit Elster und Geitel verband. Besonders in der ersten stürmischen Entwicklung der Radiumforschung wurde alles Neue zwischen diesen drei Forschern besprochen, sicher zu dauerndem Vorteil für alle. Denn Giesels Begabung, die auf die rein beobachtbare, qualitative, experimentell chemische Seite der Erscheinungen gerichtet war, konnte aus der auch theoretisch tief begründeten stark nach der messenden Seite entwickelten physikalischen Forschungsrichtung der beiden Wolfenbütteler Gymnasialprofessoren die mannigfachsten Anregungen erhalten; und für Elster und Geitel war es ein glücklicher Umstand, alle Fragen der präparativen Chemie mit dem Braunschweiger Freunde erörtern zu können.

Groß war Giesels Hilfsbereitschaft, wenn es sich um Förderung naturwissenschaftlicher Arbeiten irgendwelcher Art handelte; da wurde dann im besten Sinne die Arbeit des anderen zu seiner eigenen. Doch konnte seine kindliche Fröhlichkeit im Verkehr auch gelegentlich in Verärgerung und entrüstete Ablehnung umschlagen, wenn er sich getäuscht oder zu Unrecht zurückgesetzt glaubte.

Der Krieg brachte schwere Erschütterungen für ihn. Seinen Sohn, an dem er außerordentlich hing, und der bei Kriegsausbruch sich auf einer Reise als Schiffsarzt befand, hat er in der Schlacht bei den Falklandsinseln verloren. Der Verlust ging ihm außerordentlich nahe, so daß er jahrelang eine rechte Lebensfrohheit nicht wieder fand. Außer diesem Sohn hatte Giesel noch zwei Töchter, beide verheiratet.

Ein außerordentliches Glück war ihm in Gestalt seiner Frau beschieden, die eine Schwester des Münchener Malers Schwormstedt ist, und die selbst gute Bilder malte. Durch seine Frau angeregt, hatte er große Freude an Gemälden und versuchte sich gelegentlich auch selbst mit Geschick in der eigenen Handhabung des Pinsels. Seine Frau lebte ganz mit ihm und für ihn, besuchte die Vorträge mit ihm und wußte alle seine zahlreichen Sonderheiten, die mit seiner ganzen Veranlagung zusammenhingen, harmonisch aufzulösen. Giesel selbst erkannte sehr wohl, welchen Schatz er an seiner Frau besaß und war ihr in inniger Liebe zugetan.

Die schwere Nachkriegs- und Inflationszeit war nicht dazu angetan, seine ursprünglich außerordentlich zähe Natur zu kräftigen. Die zerstörenden Wirkungen des Radiums traten, wie die Ärzte meinen, immer stärker hervor. Es kam eine lange Zeit des Siechtums, während der er von seiner Frau auf das rührendste gepflegt wurde. Aber der Fortschritt der Krankheit war nicht mehr aufzuhalten, und so kam der Tod für ihn schließlich als eine Erlösung.

Zusammenstellung der Veröffentlichungen von F. Giesel.

C. Liebermann und F. Giesel, Über die Constitution der Chrysamminsäure und über das Chrysazin. Chem. Ber. **8**, 1643—1649, 1875.

——, Über Chrysamminsäure und Chrysazin. Chem. Ber. **9**, 324—332, 1876.

——, Über die Reduktionsprodukte des Chinizarins. Chem. Ber. **10**, 606—611, 1877.

Plastilina. Chem. Ber. **11**, 310, 1878.

C. Liebermann und F. Giesel, Über Chinovin und Chinovasäure. Chem. Ber. **16**, 926—941, 1883.

——, Über eine neue technische Darstellungsart und teilweise Synthese des Cocains. Chem. Ber. **21**, 3196—3202, 1888.

Entdeckung des Cinnamylcocains. Pharm. Ztg. **34**, 516, 1889.

Über ein Nebenprodukt der technischen Cocainsynthese, Chem. Ber. **23**, 508—512, 926—929, 1891.

C. Liebermann und F. Giesel, Entdeckung des Tropacocains. Pharm. Ztg. **36**, 419, 1891.

Über künstliche Färbung von Kristallen der Haloidsalze der Alkalimetalle durch Einwirkung von Kalium- und Natrium-Dampf. Chem. Ber. **30**, 156—158, 1897.

C. Liebermann und F. Giesel, Notiz über Cuskhygrinhydrat. Chem. Ber. **30**, 1113—1115, 1897.

Einiges über das Verhalten des radioaktiven Baryts und über Polonium. Wiedemanns Ann. d. Phys. **69**, 91—94, 1899.

Ablenkung radioaktiver Strahlen durch magnetische Kräfte. Wiedemanns Ann. d. Phys. **69**, 834, 1899.

Radiumbariumsalze und deren Strahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 9, 1900.

Vortrag. Aufleuchten beim Annähern stärkerer Radiumpräparate an das Auge. Naturforscher-Versammlung München 1899.

Über Radium und Polonium. Physik. Zeitschr. **1**, 16, 43, 1899.

Über radioaktives Barium und Polonium. Chem. Ber. **33**, 1665—68, 1900.

Verfärbung von Gläsern, Aktivierung von Wismut. Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 9, 1900.

Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **33**, 3569—71, 1900.

Über radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **34**, 3772—76, 1901.

Über radioaktives Blei. Chem. Ber. **35**, 102—105, 1902.

F. Giesel, Über radioaktive Substanzen und ihre Strahlen. Stuttgart, 1902. Sammlung chem. und chemisch-technischer Vorträge. F. E. Ahrens. Bd. VII, Heft 1.

Vortrag auf der IX. Hauptversammlung d. Deutschen elektrochemischen Ges.; Würzburg: Über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen. Zeitschr. f. El.-Chem. **8**, 579—585, 1902.

Über Radium und radioaktive Stoffe. Chem. Ber. **35**, 3608—3611, 1902.

Über Radiumbromid und sein Flammenspektrum. Physik. Zeitschr. **3**, 578, 1902.

Über den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium. Chem. Ber. **36**, 342—347, 1903.

Über Polonium. Chem. Ber. **36**, 728—729, 1903.

Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums. Chem. Ber. 2368—2370, 1903.

Ein Demonstrationsversuch zum Nachweis ultraroter Strahlen. Physik. Zeitschr. **4**, 862, 1903.

Über den Emanationskörper (Emanium). Chem. Ber. **37**, 1696—1699, 1904.

Über Emanium. Chem. Ber. **37**, 3963—66, 1904.

Über Actinium-Emanium. Physik. Zeitschr. **5**, 822—823, 1904.

Zu der Arbeit von Hofmann, Gonder und Wölfel: Induzierte Radioaktivität. Ann. d. Phys. (4) **15**, 1048, 1904.

Untersuchungen über das Emanium (Actinium). Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **1**, 345—358, 1904.

Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fangoschlamm und in Ackererde von Capri. Physik. Zeitschr. **6**, 305, 1905.

Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fangoschlamm und in Ackererde von Capri. Chem. Ber. **38**, 132—133, 1905.

Über Emanium. Chem. Ber. **38**, 775—778, 1905.

Über einen einfachen Nachweis von Helium aus Radiumbromid. Chem. Ber. **38**, 2299—2300, 1905.

Über die „Thor-Aktivität" des Monazits. Chem. Ber. **38**, 2334—2336, 1905.

Über β-Polonium. Chem. Ber. **39**, 780—782, 1906.

Über β-Polonium. Chem. Ber. **39**, 1014, 1906.

Über das Spektrum des Heliums aus Radiumbromid. Chem. Ber. **39**, 2344, 1906.

Ein Demonstrationsversuch zum Nachweis ultraroter Strahlen. Physik. Zeitschr. **7**, 35, 1906.

J. Stark und F. Giesel: Die Lichtemission von Luft und Helium unter dem Einfluß der α-Strahlen. Physik. Zeitschr. **8**, 580—583, 1907.

Über die ersten Zerfallsprodukte des Actiniums (Emaniums), über eine neue Emanation und über Bildung von Helium aus Actinium. Chem. Ber. **40**, 3011—3015, 1907.

Einiges über Polonium-Gewinnung und sein Verhalten. Chem. Ber. **41**, 1059—1062, 1908.

F. Giesel und J. Zenneck, Die Verwendung des Zinksulfids für die Braunsche Röhre. Physik. Zeitschr. **10**, 377—379, 1909.

Über Polarisationserscheinungen an flüssigen Kristallen der Cholesterinester. Physik. Zeitschr. **11**, 192, 1910.

(Eingegangen 15. April 1928.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Einfluß der sogenannten höheren Glieder in der Debye-Hückelschen Theorie der Lösungen starker Elektrolyte.

Von T. H. Gronwall, Victor K. La Mer und Karl Sandved.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 358
§ 1. Stellung der Aufgabe 359
§ 2. Beweis, daß Punktladungen der Ionen mit den Gleichungen (1) und (2) unverträglich sind 360
§ 3. Entwicklung des Potentials, der freien Energie und der Aktivitätskoeffizienten nach fallenden Potenzen der Dielektrizitätskonstante 361
§ 4. Konvergenzbeweise 368
§ 5. Näherungsausdrücke für Potential, freie Energie und Aktivitätskoeffizienten bei sehr kleinen Konzentrationen 371
§ 6. Berechnung der Glieder der drei niedrigsten Ordnungen in den Entwicklungen von § 3 für den symmetrischen Fall 377
§ 7. Numerische Tabellen zu § 6 383
§ 8. Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten 388
Zusammenfassung 393

Einleitung.

In den letzten Jahren sind verschiedene experimentelle Bestimmungen von Aktivitätskoeffizienten bekannt geworden, welche der Debye-Hückelschen Theorie in der von ihren Urhebern dargestellten Form widersprechen, indem der aus den experimentellen Aktivitätskoeffizienten berechnete Ionendurchmesser anstatt konstant und positiv zu sein, mit der Konzentration stark veränderlich ist und manchmal sogar negativ ausfällt[1]). Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, diesen Widerspruch zu beseitigen durch Berücksichtigung nicht nur der ersten Potenz des Potentials in der Reihenentwicklung der elektrischen Dichte, wie Debye und Hückel es tun, sondern auch der höheren Potenzen[2]). Mit anderen Worten wird hier mit der vollständigen Gleichung (4) unten gearbeitet anstatt der Debye-Hückelschen Gleichung (4a). Es stellt sich heraus, daß für kleine Konzentrationen — und für diese allein ist ja die ganze Debye-Hückelsche Theorie berechtigt — unsere Formeln mit den Beobachtungen gut übereinstimmen. In den wenigen Fällen, wo der Unterschied zwischen Formel und Beobachtung den Beobachtungsfehler ein wenig überschreitet, ist dies daraus zu erklären, daß wir die Formeln nur bis zu den Gliedern mit der fünften Potenz von $1/D$ (D = Dielektrizitätskonstante) numerisch ausgewertet haben. Die Berücksichtigung des nächst höheren Gliedes, welche wir wegen des großen Rechnungsaufwandes unterlassen haben, würde voraussichtlich auch in diesen Fällen eine genügende Übereinstimmung herstellen. Wir möchten besonders hervorheben, daß unsere Resultate ganz auf dem Boden der Debye-Hückelschen Theorie stehen und zusätzliche Annahmen, wie z. B. die Assoziationshypothese Bjerrums[3]), überflüssig machen. Die Anlage der Arbeit ist aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlich; der Vergleich von Theorie und Versuch in § 8 ist von dem Vorangehenden möglichst unabhängig dargestellt, so daß ein Leser, der die viele Mathematik nicht liebt und unsere Formel (107) auf guten Glauben zu nehmen gewillt ist, gleich mit diesem Paragraphen anfangen kann. Ein solcher Leser muß aber ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Formel (107) nur auf symmetrische Salze (zwei Ionen derselben Valenz) wie KCl und $ZnSO_4$ anwendbar ist; im unsymmetrischen Falle, wie bei $BaCl_2$ und K_2SO_4, treten noch weitere Glieder in der Formel hinzu [Gl. (34) anstatt (34a)], welche in den Tabellen von § 7 nicht enthalten sind. Wir werden in einer weiteren Abhandlung den unsymmetrischen Fall numerisch bearbeiten und die Resultate besonders auf die experimentellen Bestimmungen der Löslichkeitsbeeinflussung anwenden.

1) Siehe z. B. La Mer, King and Mason, J. Am. Chem. Soc. **49**, 313, 1927; **49**, 410, 1927. La Mer, Trans. Am. Elektrochem. Soc. **61**, 631, 1927.

2) H. Müller, diese Zeitschrift **28**, 324, 1927 u. **29**, 78, 1928, gibt eine graphische Lösung dieses Problems.

3) Bjerrum, Det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fysisk. Medd. VII, No. 9, 1926.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Behörden der Columbia University für die zur Ausführung dieser Arbeit gewährten Geldmittel, sowie den Stiftern des du Pont Fellowship und der Technischen Hochschule Drontheim, Norwegen, für Stipendien, welche dem einen von uns (K. S.) den Aufenthalt in den Vereinigten Staaten ermöglicht haben, unseren Dank auszusprechen.

§ 1. Stellung der Aufgabe.

Die grundlegende Gleichung der Debye-Hückelschen Theorie lautet[1])

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) = -\frac{4\pi\varepsilon}{D}\sum_{j=1}^{s}\frac{N n_j z_j}{V}\, e^{-\frac{z_j \varepsilon \psi_i}{kT}} \tag{1}$$

und bestimmt, mit den Randbedingungen

$$\psi_i \to 0 \text{ für } r \to \infty,$$

$$\frac{d\psi_i}{dr} = \frac{\varepsilon z_i}{D}\frac{1}{a_i^2} \text{ für } r = a_i, \tag{2}$$

das zu einem Ion der i-ten Sorte gehörige elektrostatische Potential ψ_i[2][3]). Weil die Lösung als Ganzes elektrisch neutral ist, haben wir

$$\sum_{j=1}^{s} n_j z_j = 0. \tag{3}$$

Werden die rechts in (1) auftretenden Exponentialfunktionen nach Potenzen von ψ_i entwickelt, so kommt zufolge (3)

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) - \varkappa^2 r^2\psi_i = \varkappa^2 r^2 \Phi(\psi_i) = \varkappa^2 r^2 \sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}}{\nu!}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\nu-1} q_\nu \psi_i^{\nu}, \tag{4}$$

wo

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi N\varepsilon^2}{kTD}\sum_{j=1}^{s}\frac{n_j z_j^2}{V} \tag{5}$$

und

$$q_\nu = \frac{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^{\nu+1}}{\sum_{j=1}^{s} n_j z_j^2}. \tag{6}$$

Um ψ_i zu berechnen, vernachlässigen Debye und Hückel die höheren Potenzen von ψ_i in (4), d. h. ersetzen diese Gleichung durch

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) - \varkappa^2 r^2\psi_i = 0, \tag{4a}$$

und erhalten aus (4a) und (2)

$$\psi_i = \frac{\varepsilon z_i}{D(1+\varkappa a_i)}\cdot\frac{e^{\varkappa(a_i - r)}}{r}. \tag{7}$$

Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, die Berechnung von ψ_i aus der ungekürzten Gleichung (4) sowohl analytisch als rechnerisch zu verfolgen, und die sich daraus ergebenden Werte der Aktivitätskoeffizienten mit den Debye-Hückelschen Näherungswerten zu vergleichen.

Zunächst soll in § 2 eine Frage erledigt werden, die ein gewisses theoretisches Interesse hat; das Resultat wird allerdings im weiteren Verlauf der Untersuchung nicht mehr verwendet.

1) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923, Gl. (21), wo n_i die Zahl der Ionen i-ter Sorte im Kubikzentimeter bedeutet, und folglich in unserer Bezeichnungsweise durch $\frac{Nn_i}{V}$ zu ersetzen ist.

2) Die Bezeichnungen sind: V = Volumen der Lösung, welches n_0 Mol des Lösungsmittels enthält, sowie n_i Mol der Ionen i-ter Sorte ($i = 1, 2, \ldots, s$) von Valenz z_i und „scheinbarem Durchmesser" a_i cm; D = Dielektrizitätskonstante der Lösung, welche von der absoluten Temperatur T und auch von den Molenbrüchen abhängen kann; N = Loschmidtsche Zahl, k = Boltzmannsche Konstante, ε = elektrisches Elementarquantum in elektrostatischen Einheiten.

3) Existenzbeweis der Lösungen dieser und allgemeinerer Randwertaufgaben bei T. H. Gronwall, Annals of Math. **28**, 355, 1927.

§ 2. Beweis, daß Punktladungen der Ionen mit den Gleichungen (1) und (2) unverträglich sind.

Schreiben wir

$$\overline{\psi_i} = \psi_i - \frac{\varepsilon z_i}{D}\frac{1}{r}, \tag{8}$$

so daß $\overline{\psi_i}$ für $r = a_i$ das Potential eines Ions gegen seine Ionenatmosphäre darstellt, so wird die gesamte elektrische Energie der Ionenlösung

$$U_e = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{s} N n_i z_i \varepsilon (\overline{\psi_i})_{r=a_i} \tag{9}$$

und (7) ergibt[1])

$$U_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{s}\frac{N n_i z_i^2 \varepsilon^2 \varkappa}{D(1+\varkappa a_i)}.$$

Dieser Ausdruck bleibt offenbar endlich, wenn eins oder mehrere der a_i gleich Null gesetzt werden, d. h. wenn die entsprechenden Ionen als Punktladungen angenommen werden.

Es soll jetzt nachgewiesen werden, daß dieses Resultat nicht mehr besteht, wenn zur Berechnung von ψ_i statt (4a) die ungekürzte Gleichung (1) benutzt wird, indem dann

$$U_e \to -\infty \text{ für } a_i \to 0. \tag{10}$$

Zum Beweise bezeichnen wir die rechte Seite von (1) mit $f(\psi_i)$; dann wird

$$f'(\psi_i) = \frac{4\pi\varepsilon^2}{D}\sum_{j=1}^{s}\frac{N n_j z_j^2}{VkT} e^{-\frac{z_j \varepsilon \psi_i}{kT}},$$

und der Ausdruck rechts ist offenbar immer positiv, so daß $f(\psi_i)$ mit ψ_i wächst; ferner ist $f(0) = 0$ wegen (3), und folglich

$$f(\psi_i) \gtrless 0 \text{ je nachdem } \psi_i \gtrless 0. \tag{11}$$

Wir schreiben jetzt (1) in der Form

$$\frac{d^2\psi_i}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi_i}{dr} = f(\psi_i);$$

für ein Extremum von ψ_i ist $\frac{d\psi_i}{dr} = 0$ und (11) zeigt, daß dann $\frac{d^2\psi_i}{dr^2}$ das Vorzeichen von ψ_i hat, so daß ein positives Extremum ein Minimum, ein negatives ein Maximum ist. Von zwei aufeinanderfolgenden Extremen ist das eine ein (positives) Minimum, das andere ein (negatives) Maximum, und folglich das Minimum größer als das Maximum. Dieser Widerspruch zeigt, daß höchstens ein Extremum auftritt. Nehmen wir jetzt $z_i > 0$ an, so nimmt nach der zweiten Gleichung (2) ψ_i bei $r = a_i$ anfänglich ab, ein etwaiges Extremum wäre also ein positives Minimum, was der ersten Gl. (2) widerspricht; demnach nimmt ψ_i von $r = a_i$ an monoton ab und ist stets positiv. Zufolge (8) können wir (1) und (2) auch so schreiben

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\overline{\psi_i}}{dr}\right) = f(\psi_i) = f\left(\overline{\psi_i} + \frac{\varepsilon z_i}{D}\frac{1}{r}\right), \tag{1a}$$

$$\psi_i \to 0 \text{ für } r \to \infty,$$

$$\frac{d\overline{\psi_i}}{dr} = 0 \text{ für } r = a_i. \tag{2a}$$

Multiplizieren wir (1a) mit r^2 und integrieren von a_i bis r, so kommt, indem wir die Integrationsveränderliche mit s bezeichnen und die zweite Gleichung (2a) berücksichtigen

$$r^2\frac{d\overline{\psi_i}}{dr} = \int_{a_i}^{r} s^2 f\left(\psi_i(s)\right) ds.$$

Wegen $\psi_i > 0$ und (11) ist der Integrand positiv, so daß $\frac{d\overline{\psi_i}}{dr} > 0$; $\overline{\psi_i}$ wächst also mit r, und zwar zum

1) Debye und Hückel, l. c. 1, Gl. (23).

Grenzwert Null wegen (2a), so daß

$$\overline{\psi}_i(a_i) < \overline{\psi}_i(r) < 0 \text{ für } a_i < r. \tag{12}$$

Nun dividieren wir die vorangehende Gleichung durch r^2 und integrieren von r bis ∞; wegen (2a) erhalten wir, indem die Integrationsveränderliche mit t bezeichnet wird

$$-\overline{\psi}_i(r) = \int_r^\infty \frac{dt}{t^2} \int_{a_i}^t s^2 f(\psi_i(s))\, ds,$$

und durch Umkehrung der Integrationsfolge, nach einer bekannten Dirichletschen Formel,

$$-\overline{\psi}_i(r) = \int_r^\infty s^2 f(\psi_i(s))\, ds \int_s^\infty \frac{dt}{t^2} = \int_r^\infty s f(\psi_i(s))\, ds.$$

Wegen (3) ist mindestens ein z_i negativ, und es wächst also $f(\psi_i)$ wie eine Exponentialfunktion ins Unendliche für $\psi_i \to \infty$; da außerdem $f(0) = 0$ ist, so existiert eine positive Konstante c derart, daß

$$f(\psi_i) > c\psi_i^2 \text{ für } \psi_i > 0.$$

Folglich wird, wenn wir $r = a_i < 1$ annehmen

$$-\overline{\psi}_i(a_i) > c \int_{a_i}^\infty s\, \psi_i(s)^2\, ds > c \int_{a_i}^1 s\, \psi_i(s)^2\, ds,$$

oder

$$-\overline{\psi}_i(a_i) > c \int_{a_i}^1 s \left| \overline{\psi}_i(s) + \frac{\varepsilon z_i}{D} \cdot \frac{1}{s} \right|^2 ds = c \int_{a_i}^1 \left| s\, \psi_i(s^2) + \frac{2\varepsilon z_i}{D} \overline{\psi}_i(s) + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D^2} \cdot \frac{1}{s} \right| ds.$$

Nun ist $\overline{\psi}_i(s)^2 > 0$ und $\psi_i(s) > \overline{\psi}_i(a_i)$ wegen (12), so daß

$$-\overline{\psi}_i(a_i) > c \int_{a_i}^1 \left| \frac{2\varepsilon z_i}{D} \overline{\psi}_i(a_i) + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D^2} \cdot \frac{1}{s} \right| ds = c \left| \frac{2\varepsilon z_i}{D} \overline{\psi}_i(a_i)(1 - a_i) + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D^2} \log \frac{1}{a_i} \right|,$$

oder

$$-\overline{\psi}_i(a_i) > \frac{c\varepsilon^2 z_i^2}{D^2} \cdot \frac{\log \frac{1}{a_i}}{1 + \frac{2c\varepsilon z_i}{D}(1 - a_i)}.$$

Wegen $z_i > 0$ wird also

$$\overline{\psi}_i(a_i) \to -\infty \text{ für } a_i \to 0.$$

Der Fall $z_i < 0$ wird durch Vertauschung von ψ_i mit $-\overline{\psi}_i$ auf den vorhergehenden zurückgeführt, und folglich ist

$$\overline{\psi}_i(a_i) \to +\infty \text{ für } a_i \to 0 \text{ und } z_i < 0.$$

Diese beiden Resultate in (9) eingetragen ergeben dann sofort die zu beweisende Beziehung (10).

§ 3. Entwicklung des Potentials, der freien Energie und der Aktivitätskoeffizienten nach Potenzen von $\frac{1}{D}$.

Diese Entwicklungen werden am bequemsten erhalten, indem man mittels der Greenschen Funktion die Differentialgleichung (1) und die Randbedingungen (2) durch eine einzige Integralgleichung ersetzt.

Schreiben wir,

$$\varrho = \varkappa r, \quad x_i = \varkappa a_i \tag{13}$$

und

$$L(\psi(\varrho)) = \frac{d}{d\varrho}\left(\varrho^2 \frac{d\psi(\varrho)}{d\varrho}\right) - \varrho^2 \psi(\varrho), \tag{14}$$

so nehmen die Differentialgleichung (4) und die Randbedingungen (2) die Form

$$L(\psi_i(\varrho)) = \varrho^2 \Phi(\psi_i(\varrho)), \tag{15}$$

$$\psi_i(\varrho) \to 0 \text{ für } \varrho \to \infty,$$

$$\frac{d\psi_i(\varrho)}{d\varrho} = -\frac{\varepsilon z_i}{D} \cdot \frac{1}{a_i x_i} \text{ für } \varrho = x_i. \tag{16}$$

Wir führen jetzt die Greensche Funktion $\zeta(u, \varrho)$ ein als Lösung der Differentialgleichung

$$L(\zeta(u)) = \frac{d}{du}\left(u^2 \frac{d\zeta}{du}\right) - u^2\zeta = 0, \tag{17}$$

mit den Bedingungen

$$\zeta \to 0 \text{ für } u \to \infty,$$

$$\zeta \text{ stetig bei } u = \varrho,$$

$$\varrho^2 \lim_{h \to 0} \left| \left(\frac{d\zeta}{du}\right)_{u=\varrho+h} - \left(\frac{d\zeta}{du}\right)_{u=\varrho-h} \right| = 1, \tag{18}$$

$$\frac{d\zeta}{du} = 0 \text{ für } u = x_i.$$

Die Gleichung (17) läßt sich auch schreiben

$$\frac{d^2(u\zeta)}{du^2} - u\zeta = 0,$$

und ihre allgemeine Lösung ist folglich

$$u\zeta = C_1 e^{u-\varrho} + C_2 e^{\varrho-u},$$

wo die Integrationskonstanten C_1 und C_2 von ϱ abhängen werden, und wegen der Unstetigkeit von $\frac{d\zeta}{du}$ bei $u = \varrho$ haben diese Konstanten verschiedene Werte für $u < \varrho$ und $u > \varrho$.

Unter Berücksichtigung der ersten Bedingung (18) haben wir demnach

$$\zeta = C_1 \frac{e^{u-\varrho}}{u} + C_2 \frac{e^{\varrho-u}}{u} \text{ für } u < \varrho,$$

$$\zeta = C \frac{e^{\varrho-u}}{u} \text{ für } u > \varrho,$$

und die drei letzten Bedingungen (18) werden

$$C_1 + C_2 = C,$$

$$-C(\varrho+1) - C_1(\varrho-1) + C_2(\varrho+1) = 1,$$

$$C_1(x_i - 1)e^{x_i-\varrho} - C_2(x_i+1)e^{\varrho-x_i} = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichungen ergibt nun

$$\zeta(u, \varrho) = -\frac{1}{2\varrho u}\left(e^{u-\varrho} + \frac{x_i - 1}{x_i + 1} e^{2x_i-u-\varrho}\right) \text{ für } u < \varrho,$$

$$\zeta(u, \varrho) = -\frac{1}{2\varrho u}\left(e^{\varrho-u} + \frac{x_i - 1}{x_i + 1} e^{2x_i-u-\varrho}\right) \text{ für } u > \varrho, \tag{19}$$

so daß für $u = x_i$

$$\zeta(x_i, \varrho) = -\frac{1}{1 + x_i} \frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}. \tag{20}$$

Die gesuchte Integralgleichung wird erhalten, indem die mittels (14) leicht zu bestätigende Identität

$$\zeta(u)\, L(\psi_i(u)) - \psi_i(u)\, L(\zeta(u)) = \frac{d}{du} u^2 \left(\zeta \frac{d\psi_i}{du} - \psi_i \frac{d\zeta}{du}\right)$$

von $u = x_i$ bis $u = \infty$ integriert wird, wobei wegen der Unstetigkeit von $\frac{d\zeta}{du}$ das Integrationsintervall rechts bei $u = \varrho$ unterteilt werden muß. Wir finden dann

$$\int_{x_i}^{\infty} [\zeta(u)\, L(\psi_i(u)) - \psi_i(u)\, L(\zeta(u))]\, du$$

$$= \lim_{h \to 0} \left\{ \left[u^2 \left(\zeta \frac{d\psi_i}{du} - \psi_i \frac{d\zeta}{du} \right) \right|_{u=x_i}^{u=\varrho-h} + \left[u^2 \left(\zeta \frac{d\psi_i}{du} - \psi_i \frac{d\zeta}{du} \right) \right|_{u=\varrho+h}^{u=\infty} \right\}. \tag{21}$$

Wegen (15) und (17) wird das Integral links

$$\int_{x_i}^{\infty} \zeta(u)\, u^2 \Phi(\psi_i(u))\, du\,,$$

und wegen (18) wird der Ausdruck rechts

$$-x_i^2\, \zeta(x_i) \left(\frac{d\psi_i}{du} \right)_{u=x_i} + \psi_i(\varrho) + \left[u^2 \left(\zeta \frac{d\psi_i}{du} - \psi_i \frac{d\zeta}{du} \right) \right|_{u=\infty}.$$

Im vorhergehenden Paragraphen wurde gezeigt, daß $\psi_i(u)$ kein Extrem besitzt und folglich monoton gegen Null strebt für $u \to \infty$; zufolge (1) bleibt $\frac{d}{du}\left(u^2 \frac{d\psi_i}{du}\right)$ absolut kleiner als eine Konstante mal u^2, so daß $u^2 \frac{d\psi_i}{du}$ nicht schneller als u^3 ins Unendliche wachsen kann. Andererseits streben wegen (19) ζ und $\frac{d\zeta}{du}$ gegen Null wie e^{-u}, so daß das dritte Glied in dem Ausdruck oben verschwindet. Gleichung (21) wird demnach

$$\int_{x_i}^{\infty} \zeta(u) \Phi(\psi_i(u))\, u^2\, du = -x_i^2\, \zeta(x_i) \left(\frac{d\psi_i}{du} \right)_{u=x_i} + \psi_i(\varrho)\,,$$

und indem wir (20) und (16) benutzen, folgt die gesuchte Integralgleichung

$$\psi_i(\varrho) = \frac{\varepsilon z_i x_i}{D(1+x_i)} \cdot \frac{e^{x_i - \varrho}}{a_i \varrho} + \int_{x_i}^{\infty} \zeta(u, \varrho) \Phi(\psi_i(u))\, u^2\, du\,. \tag{22}$$

Es werde jetzt für $\psi_i(\varrho)$ eine Reihenentwicklung nach fallenden Potenzen von D angesetzt, und zwar in der Form

$$\psi_i(\varrho) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \psi_m(\varrho, x_i)\,. \tag{23}$$

Wird diese Reihe in die Potenzreihe (4) für $\Phi(\psi_i)$ eingetragen, erhalten wir

$$\Phi(\psi_i) = \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \left(\frac{\varepsilon}{-kT} \right)^{\nu-1} q_\nu \sum_{m_1, \ldots, m_\nu} \frac{\varepsilon^{2m_1-1} z_i^{m_1} \psi_{m_1}(\varrho, x_i)}{(D a_i)^{m_1} (-kT)^{m_1-1}} \cdots \frac{\varepsilon^{2m_\nu-1} z_i^{m_\nu} \psi_{m_\nu}(\varrho, x_i)}{(D a_i)^{m_\nu} (-kT)^{m_\nu-1}}\,,$$

wo die innere Summe über alle ganzzahligen positiven $m_1, m_2, \ldots, m_\nu$ zu erstrecken ist.

Ziehen wir jetzt alle Summenglieder zusammen, in welchen $\frac{1}{D}$ in der $m$ten Potenz auftritt, d. h. wo

$$m_1 + m_2 + \cdots + m_\nu = m\,. \tag{24}$$

In jedem solchen Glied tritt ε auf in der Potenz

$$\nu - 1 + (2m_1 - 1) + (2m_2 - 1) + \cdots + (2m_\nu - 1),$$

was zufolge (24) gleich $2m - 1$ wird. Ähnlich sieht man, daß z_i und $\frac{1}{a_i}$ zur m-ten, $\frac{1}{-kT}$ zur $m-1$-ten Potenz auftreten, so daß

$$\Phi(\psi_i) = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \Phi_m(\varrho, x_i), \tag{25}$$

wo

$$\Phi_m(\varrho, x_i) = \sum_{\substack{m_1 + m_2 + \cdots + m_\nu = m, \\ \nu = 2}} \frac{q_\nu}{\nu!} \psi_{m_1}(\varrho, x_i)\, \psi_{m_2}(\varrho, x_i) \cdots \psi_{m_\nu}(\varrho, x_i). \tag{26}$$

Tragen wir links in (22) die Reihe (23) ein, rechts aber die Reihe (25), so ergibt der Vergleich gleicher Potenzen von $\frac{1}{D}$, daß

$$\begin{aligned} \psi_1(\varrho, x_i) &= \frac{x_i}{1 + x_i} \cdot \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho}, \\ \psi_m(\varrho, x_i) &= \int_{x_i}^{\infty} \zeta(u, \varrho)\, \Phi_m(u, x_i)\, u^2\, du \quad \text{für } m > 1. \end{aligned} \tag{27}$$

Wegen $\nu \geq 2$ folgt aus (24), daß jedes der in (26) auftretenden $m_1, m_2, \ldots, m_\nu$ kleiner als m ist, so daß (27) eine sukzessive Bestimmung der $\psi_m(\varrho, x_i)$ mit wachsendem m ergibt, und zwar hängt wegen (19) und (26) jedes $\psi_m(\varrho, x_i)$ außer von ϱ nur von x_i und den durch (6) gegebenen q_ν ab.

Die Konvergenzuntersuchung der durch (27) bestimmten Reihe (23) folgt im nächsten Paragraphen; vorläufig wollen wir bei den rein formellen Entwicklungen bleiben.

Zur späteren Verwendung schreiben wir die ersten Ausdrücke (26) hierher; sie sind, wenn zur Abkürzung $\Phi_m(\varrho, x_i) = \Phi_m$ und $\psi_m(\varrho, x_i) = \psi_m$ geschrieben wird,

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{2} q_2 \psi_1^2, \\ \Phi_3 &= q_2 \psi_1 \psi_2 + \frac{1}{6} q_3 \psi_1^3, \\ \Phi_4 &= \frac{1}{2} q_2 (\psi_2^2 + 2 \psi_1 \psi_3) + \frac{1}{2} q_3 \psi_1^2 \psi_2 + \frac{1}{24} q_4 \psi_1^4, \\ \Phi_5 &= q_2 (\psi_1 \psi_4 + \psi_2 \psi_3) + \frac{1}{2} q_3 (\psi_1^2 \psi_3 + \psi_1 \psi_2^2) + \frac{1}{6} q_4 \psi_1^3 \psi_2 + \frac{1}{120} q_5 \psi_1^5, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{28}$$

Eine besondere Beachtung verdient der symmetrische Fall, wo die n_i paarweise gleich, die zugehörigen z_i numerisch gleich aber von entgegengesetztem Vorzeichen sind, wie z. B. bei KCl und $MgSO_4$. Dann verschwinden in (6) alle q_ν mit geradem ν, und die erste Gleichung (28) gibt $\Phi_2 = 0$, woraus nach (27) $\psi_2(\varrho, x_i) = 0$ folgt. Aus (28) folgt nun $\Phi_4 = 0$, und (27) zeigt, daß $\psi_4(\varrho, x_i) = 0$. Durch vollständige Induktion sieht man nun, daß alle $\psi_m(\varrho, x_i)$ mit geradem m verschwinden, indem man beachtet, daß für ungerades ν und gerades m nicht alle $m_1, m_2, \ldots, m_\nu$ in (24) ungerade sein können, und daß folglich jedes Glied in (26) bei geradem m einen Faktor Null enthält.

Wir schreiten jetzt zur Berechnung des von den Coulombschen Kräften herrührenden Anteils F_e der freien Energie der Lösung, und bedienen uns dazu des Debyeschen Ladungsprozesses[1]). Das Potential an einem Ion i-ter Sorte erhält man aus (23), indem $\varrho = x_i$ gesetzt wird:

$$\psi_i(x_i) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \psi_m(x_i, x_i). \tag{23a}$$

Wird jetzt ε durch $\lambda\varepsilon$ ersetzt, so folgt aus (5) und (13), daß x_i auch mit λ multipliziert wird, und der obige Ausdruck für das Potential nimmt die Form an

$$\psi_i^{(\lambda)} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m \lambda^{2m-1}}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \psi_m(\lambda x_i, \lambda x_i)$$

unter der für den Ladungsprozeß wesentlichen Annahme, daß D sich mit λ nicht ändert.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.

Der Ladungsprozeß besteht nun darin, daß man λ von 0 bis 1 wachsen läßt; die hierzu aufzuwendende Arbeit ist für ein Ion i-ter Sorte (deren Ladung jetzt $\lambda \varepsilon z_i$ ist)

$$\int_0^1 \varepsilon z_i \psi_i^{(\lambda)} d\lambda = z_i \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m} z_i^m}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \int_0^1 \lambda^{2m-1} \psi_m(\lambda x_i, \lambda x_i)\, d\lambda$$

$$= z_i \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m} z_i^m}{(D a_i)^m (-kT)^{m-1}} \cdot \frac{1}{x_i^{2m}} \int_0^{x_i} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx,$$

wo die letzte Zeile durch die Substitution $\lambda x_i = x$ entsteht. Da die Zahl der Ionen i-ter Sorte $N n_i$ ist, so wird die gesamte Ladungsarbeit

$$W = \sum_{j=1}^{s} N n_j z_i \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m} z_j^m}{(D a_j)^m (-kT)^{m-1}} \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx.$$

In unendlich verdünnter Lösung ist bekanntlich das Potential an einem Ion i-ter Sorte $\frac{\varepsilon z_i}{D_0 a_i}$, wo D_0 die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels ist, und die entsprechende Ladungsarbeit wird

$$W_0 = \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j \varepsilon^2 z_j^2}{2 D_0 a_j}.$$

Jetzt wird folgender Kreisprozeß bei konstantem Druck und Temperatur durchgeführt: 1. mittels eines halbdurchlässigen Stempels wird die Lösung unendlich verdünnt, gewonnene Arbeit = Freie Energie der Lösung = F; 2. die Ionen werden in der unendlich verdünnten Lösung entladen, gewonnene Arbeit = W_0; 3. die jetzt ideale Lösung wird durch den Stempel auf die ursprüngliche Konzentration zurückgebracht, Arbeitsaufwand = F_{ideal}; 4. die Ionen werden wieder geladen, Arbeitsaufwand = W. Dann wird $F + W_0 - F_{\text{ideal}} - W = 0$, oder $F_e = F - F_{\text{ideal}} = W - W_0$. Werden die oben gewonnenen Ausdrücke für W und W_0 eingesetzt, so kommt

$$F_e = \sum_{j=1}^{s} N n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varepsilon^{2m} z_j^m}{(D a_j)^m (-kT)^{m-1}} \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx - \sum_{j=1}^{s} \frac{N n_j z_j^2 \varepsilon^2}{2 D_0 a_j}. \qquad (29)$$

Der Aktivitätskoeffizient f_0 des Lösungsmittels wird jetzt bestimmt durch

$$\log f_0 = \frac{1}{NkT} \frac{\partial F_e}{\partial n_0} = -\sum_{j=1}^{s} n_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-kTDa_j}\right)^m \cdot$$

$$\cdot \left[-\frac{m}{D} \frac{\partial D}{\partial n_0} \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx + \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx \right].$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial}{\partial n_0} \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx = \frac{\partial x_j}{\partial n_0} \frac{d}{dx_j} \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx$$

$$= \frac{\partial x_j}{\partial n_0} \left[-\frac{2m}{x_j^{2m+1}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx + \frac{1}{x_j} \psi_m(x_j, x_j) \right];$$

ferner ist wegen (5) und (13) $x_j^2 DV$ von n_0 unabhängig, so daß

$$\frac{2}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial n_0} + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial n_0} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial n_0} = 0;$$

endlich ist, indem wir die Ionenkonzentrationen in Mol per Liter

$$c_i = \frac{10^3 n_i}{V} \qquad (30)$$

einführen,

$$\frac{\partial D}{\partial n_0} = \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial D}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial n_0} = -\sum_{i=1}^{s} \frac{\partial D}{\partial c_i} \cdot \frac{c_i}{V} \frac{\partial V}{\partial n_0}.$$

Wird dies alles in die Formel für $\log f_0$ eingetragen, so kommt nach kurzer Rechnung

$$\log f_0 = 10^{-3} \frac{\partial V}{\partial n_0} \sum_{j=1}^{s} c_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-kTDa_j} \right)^m \cdot \left[\frac{1}{2} \left(1 - \sum_{i=1}^{s} \frac{c_i}{D} \frac{\partial D}{\partial c_i} \right) \psi_m(x_j, x_j) - \frac{m}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx \right]. \tag{31}$$

Ähnlich lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der Ionen berechnen; hier tritt aber der erschwerende Umstand ein, daß die $\psi_m(x, x)$ außer von x noch in sehr komplizierter Weise von den die n_ν enthaltenden q_ν abhängen. Nur in dem Falle $s = 2$ wird zufolge (3) und (6)

$$q_\nu = \frac{z_1^\nu - z_2^\nu}{z_1 - z_2}$$

von n_1 (und n_2) unabhängig, und für diesen Fall wollen wir den Aktivitätskoeffizienten des Salzes berechnen. Es möge ein Mol des Salzes ν_1, bzw. ν_2 Mol des Ions erster bzw. zweiter Sorte enthalten, so daß

$$\nu_1 : \nu_2 = -z_2 : z_1. \tag{32}$$

Sind dann n Mol des Salzes in der Lösung vorhanden, so wird $n_1 = n\nu_1$, $n_2 = n\nu_2$ und (29) nimmt die Form an

$$\frac{F_e}{NkT} = -n \left[\sum_{j=1}^{2} \nu_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-kTDa_j} \right)^m \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx + \sum_{j=1}^{2} \frac{\nu_j \varepsilon^2 z_j^2}{2kTD_0 a_j} \right],$$

und für die Aktivitätskoeffizienten f des Salzes erhalten wir die Gleichung

$$(\nu_1 + \nu_2) \log f = \frac{\partial}{\partial n} \frac{F_e}{NkT} = -\sum_{j=1}^{2} \nu_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-kTDa_j} \right)^m \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx$$

$$- \sum_{j=1}^{2} \frac{\nu_j \varepsilon^2 z_j^2}{2kTD_0 a_j} - n \sum_{j=1}^{2} \nu_j z_j \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{-kTDa_j} \right)^m \cdot$$

$$\cdot \left[-\frac{m}{D} \frac{\partial D}{\partial n} \cdot \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx + \frac{\partial}{\partial n} \frac{1}{x_j^{2m}} \int_0^{x_j} x^{2m-1} \psi_m(x, x)\, dx \right].$$

Wegen (5) und (13) ist $\frac{x_j^2 DV}{n}$ von n unabhängig, so daß

$$\frac{2}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial n} + \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial n} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial n} - \frac{1}{n} = 0,$$

und ferner, wenn

$$c = \frac{10^3 n}{V} \tag{33}$$

die Konzentration des Salzes ist,

$$\frac{\partial D}{\partial n} = \frac{dD}{dc} \frac{\partial c}{\partial n} = \frac{c}{n} \frac{dD}{dc} \left(1 - 10^{-3} c \frac{\partial V}{\partial n} \right).$$

Wir erhalten nun nach kurzer Rechnung

$$(\nu_1+\nu_2)\log f = -\sum_{j=1}^{2}\nu_j z_j \sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^m \cdot \left[\frac{1}{2}(1-10^{-3}c\frac{\dot{c}}{\dot{c}}\frac{V}{n})\left(1-\frac{c}{D}\frac{dD}{dc}\right)\psi_m(x_j,x_j)\right.$$
$$\left. -\left(m-1-10^{-3}c\frac{\dot{c}}{\dot{c}}\frac{V}{n}\right)\cdot\frac{1}{x_j^{2m}}\int_0^{x_j} x^{2m-1}\psi_m(x,x)\,dx\right] - \sum_{j=1}^{2}\frac{\nu_j\varepsilon^2 z_j^2}{2kTD_0 a_j}. \tag{34}$$

In dem symmetrischen Falle, wo $z_1=-z_2=z$ und $\nu_1=\nu_2=1$ ist, wurde vorhin bewiesen, daß alle ψ_m mit geradem m verschwinden; wird außerdem angenommen, daß $a_1=a_2=a$ ist, so wird nach (13) $x_1=x_2=x$, und (34) gibt

$$\log f = z\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z}{kTDa}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}\left(1-10^{-3}c\frac{\dot{c}}{\dot{c}}\frac{V}{n}\right)\left(1-\frac{c}{D}\frac{dD}{dc}\right)\psi_{2m+1}(x,x)\right.$$
$$\left. -\left(2m-10^{-3}c\frac{\dot{c}}{\dot{c}}\frac{V}{n}\right)\cdot\frac{1}{x^{4m+2}}\int_0^{x} x^{4m+1}\psi_{2+1}(x,x)\,dx\right] - \frac{\varepsilon^2 z^2}{2kTD_0 a}. \tag{34a}$$

Nehmen wir zur weiteren Vereinfachung an, daß D von c unabhängig ist, sowie daß $10^{-3}c\frac{\dot{c}}{\dot{c}}\frac{V}{n}$ vernachlässigt werden kann, erhalten wir aus (34a)

$$\log f = z\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z}{kTDa}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}\psi_{2m+1}(x,x) - \frac{2m}{x^{4m+2}}\int_0^{x} x^{4m+1}\psi_{2m+1}(x,x)\,dx\right] - \frac{\varepsilon^2 z^2}{2kTDa}. \tag{34b}$$

Im symmetrischen Falle mit gleichem Ionendurchmesser a ist eine andere Methode zur Berechnung von $\log f$ von Güntelberg[1]) für die Debyesche Approximation und von Müller[2]) für die vollständige Gleichung (1) angegeben worden. Sie besteht darin, daß die Aufladungsarbeit eines einzelnen Ions bei voller Ladung aller übrigen Ionen, um die entsprechende Arbeit bei unendlicher Verdünnung vermindert, gleich $kT\log f$ gesetzt wird. Es soll hier gezeigt werden, daß diese Methode bei Berücksichtigung der höheren Glieder unrichtig ist, indem der so erhaltene Ausdruck für $\log f$ nur in der Debyeschen Approximation ($m=0$), nicht aber in den höheren Gliedern mit (34b) übereinstimmt. Ist nämlich in einem gegebenen Augenblick des Ladungsprozesses die Ladung des einzelnen Ions $\lambda\varepsilon z$, so genügt sein Potential $\psi(\varrho)$ immer noch der Gleichung (15), die zweite Grenzbedingung (16) ist aber durch

$$\frac{d\psi}{d\varrho} = -\frac{\lambda\varepsilon z}{Dax} \quad \text{für} \quad \varrho = x$$

zu ersetzen. Diese Bedingung erhält man aber auch aus (16), indem $\frac{1}{D}$ durch $\frac{\lambda}{D}$ ersetzt, ε aber ungeändert gelassen wird. Aus (23) folgt dann durch Substitution von $\frac{\lambda}{D}$ anstatt $\frac{1}{D}$ und für $\varrho=x$ (unter Berücksichtigung des Verschwindens aller $\psi_m(x,x)$ mit geradem m)

$$\frac{\psi(x)}{kT} = \sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{z}{kTDa}\right)^{2m+1}\varepsilon^{4m+1}\lambda^{2m+1}\psi_{2m+1}(x,x),$$

und folglich

$$\log f = \int_0^1 \frac{\psi(x)}{kT}\,d(\lambda\varepsilon z) - \frac{\varepsilon^2 z^2}{2kTDa} = z\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z}{kTDa}\right)^{2m+1}\cdot\frac{1}{2m+2}\psi_{2m+1}(x,x) - \frac{\varepsilon^2 z^2}{2kTDa}, \tag{34c}$$

was nur in dem Gliede mit $m=0$ mit (34b) übereinstimmt.

1) S. 155 von N. Bjerrum, Zeitschr. phys. Chem. **119**, 145, 1926.
2) H. Müller, Physik. Zeitschr. **28**, 324, 1927. Siehe auch eine Korrektur, diese Zeitschr. **29**, 78, 1928.

§ 4. Konvergenzbeweise.

Um die Konvergenz der Reihen (23), (29), (31) und (34) zu untersuchen, wollen wir uns der Majorantenmethode bedienen, und brauchen dazu eine obere Schranke für den absoluten Betrag von $\zeta(u, \varrho)$. Wir schreiben zunächst (19) in der Form (wo x_i durch x ersetzt ist)

$$-\zeta(u,\varrho) = \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{1}{2u}\left(e^{u-x}+\frac{x-1}{x+1}e^{x-u}\right) \text{ für } u<\varrho,$$
$$-\zeta(u,\varrho) = \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{1}{2u}\left(e^{-u-x+2\varrho}+\frac{x-1}{x+1}e^{x-u}\right) \text{ für } u>\varrho. \tag{19a}$$

Wegen $u \geq x$ ist $e^{u-x} \geq e^{x-u}$, und für $u \geq \varrho \geq x$ ist $-u-x+2\varrho \geq x-u$, so daß $e^{-u-x+2\varrho} \geq e^{x-u}$; ferner ist $\frac{x-1}{x+1} > -1$ für $x > 0$, und folglich sind beide Ausdrücke rechts in (19a) positiv und stellen die Werte von $|\zeta(u,\varrho)|$ dar. Für $u \geq \varrho \geq x$ ist $-u-x+2\varrho \leq u-x$ und demnach $e^{-u-x+2\varrho} \leq e^{u-x}$; es folgt also aus (19a) daß für alle Werte von u und ϱ

$$|\zeta(u,\varrho)| \leq \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{1}{2u}\left(e^{u-x}+\frac{x-1}{x+1}e^{x-u}\right). \tag{35}$$

Schreiben wir (35) in der Form

$$|\zeta(u,\varrho)| \leq \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{1}{1+x}\cdot\frac{\mathfrak{Sin}(u-x)+x\mathfrak{Cos}(u-x)}{u}$$

und beachten daß, für $u-x \geq 0$, $\mathfrak{Sin}(u-x) \leq (u-x)\mathfrak{Cos}(u-x)$ ist (wie die Vergleichung der Potenzreihenentwicklungen beider Seiten sofort zeigt), so bekommen wir

$$|\zeta(u,\varrho)| \leq \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{\mathfrak{Cos}(u-x)}{1+x},$$

oder endlich

$$|\zeta(u,\varrho)| \leq \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{e^{u-x}}{1+x}. \tag{36}$$

Aus (23) und (4) erhalten wir, wenn z den größten absoluten Betrag aller z_i bezeichnet,

$$\frac{\varepsilon z}{kT}\psi_i(\varrho) = \frac{\varepsilon^2 z z_i}{kTDa_i}\cdot\frac{x_i}{1+x_i}\cdot\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho} + \int_{x_i}^{\infty}\zeta(u,\varrho)\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}q_\nu}{\nu!\,z^{\nu-1}}\left(\frac{\varepsilon z\psi_i(u)}{kT}\right)^{\nu}\cdot u^2\,du. \tag{23a}$$

Schreiben wir (6) in der Form

$$q_\nu = \frac{\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2\cdot z_i^{\nu-1}}{\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2},$$

so folgt wegen $|z_i| \leq z$, daß

$$|q_\nu| \leq z^{\nu-1}.$$

Schreiben wir der Einfachheit halber a und x statt a_i und x_i, so zeigt (36), daß

$$\varphi(\varrho) = \frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa}\cdot\frac{x}{1+x}\cdot\frac{e^{x-\varrho}}{\varrho} + \int_{x}^{\infty}\frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\cdot\frac{e^{u-x}}{1+x}\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\varphi(u)^{\nu}\cdot u^2\,du \tag{37}$$

eine Majorante von (23a) darstellt, d. h. die rein formell, nach der Methode des vorigen Paragraphen, aus (37) sich ergebende Entwicklung von $\varphi(\varrho)$ nach Potenzen von $\frac{1}{D}$ hat Koeffizienten, welche nicht kleiner sind als die absoluten Beträge der entsprechenden Koeffizienten von $\frac{\varepsilon z}{kT}\psi_i(\varrho)$. Mit der Bezeichnung

$$\beta = \frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa} \tag{38}$$

wird (37)

$$\varphi(\varrho) = \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\left[\frac{\beta x}{1+x} + \int_x^\infty \frac{e^{u-x}}{1+x}\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{\varphi(u)^\nu}{\nu!}\cdot u^2\,du\right], \tag{39}$$

und weil die Klammer von ϱ unabhängig ist, so muß die Lösung dieser Integralgleichung die Form

$$\varphi(\varrho) = \mu x\,\frac{e^{x-\varrho}}{\varrho} \tag{40}$$

haben, wo μ von ϱ unabhängig ist. Dieser Ausdruck in (39) eingetragen, ergibt

$$\mu = \frac{\beta}{1+x} + \frac{1}{1+x}\sum_{\nu=2}^{\infty}\mu^\nu x^{\nu-1}\int_x^\infty \frac{e^{(\nu-1)(x-u)}}{u^{\nu-2}}\,du. \tag{41}$$

Zufolge (40) und (38) wird die Entwicklung von $\varphi(\varrho)$ nach Potenzen von $\frac{1}{D}$ erhalten, indem das durch (41) als Funktion von β bestimmte μ nach Potenzen von β entwickelt wird. Um eine untere Schranke für den Konvergenzradius dieser Potenzreihe zu erhalten, ersetzen wir die Reihe rechts in (41) durch eine Majorante, indem wir beachten, daß

$$\int_x^\infty \frac{e^{(\nu-1)(x-u)}}{u^{\nu-2}}\,du < \frac{1}{x^{\nu-2}}\int_x^\infty e^{x-u}\,du = \frac{1}{x^{\nu-2}}$$

ist. Bestimmen wir also λ aus

$$\lambda = \frac{\beta}{1+x} + \frac{x}{1+x}\sum_{\nu=2}^{\infty}\frac{\lambda^\nu}{\nu!}, \tag{41a}$$

d. h. aus

$$\lambda = \frac{\beta}{1+x} + \frac{x}{1+x}(e^\lambda - 1 - \lambda), \tag{41b}$$

so ist die Entwicklung von λ nach Potenzen von β majorant zu derjenigen von μ. Weil die Koeffizienten aller Potenzen von λ rechts in (41a) positiv sind, so liefert offenbar der formelle Ansatz von λ als Potenzreihe in β lauter positive Koeffizienten in dieser Reihe. Nach einem Satze von Vivanti[1]) ist dann der Konvergenzradius der Potenzreihe gleich β_0, wo β_0 die kleinste positive singuläre Stelle von $\lambda = \lambda(\beta)$ als Funktion von β bedeutet. Weil die Koeffizienten in $\lambda(\beta)$ positiv sind, so wächst $\lambda(\beta)$ monoton wenn β von Null bis β_0 wächst; andererseits wird zufolge (41b) $\beta \to -\infty$ als $\lambda \to \infty$, so daß folglich $\lambda_0 = \lambda(\beta_0)$ endlich und positiv ist. Nun genügen aber λ_0 und β_0 (41b) sowie der Gleichung, welche daraus erhalten wird, indem $\frac{d\beta}{d\lambda} = 0$ gesetzt wird, d. h.

$$1 = \frac{x}{1+x}(e^\lambda - 1),$$

woraus

$$\lambda_0 = \log\frac{1+2x}{x},$$

und nach (41b)

$$\beta_0 = (1+2x)\lambda_0 - x(e^{\lambda_0} - 1),$$

oder

$$\beta_0 = (1+2x)\log\frac{1+2x}{x} - 1 - x. \tag{42}$$

Hieraus folgt

$$\frac{d\beta_0}{dx} = 2\log\frac{1+2x}{x} - \frac{1}{x} - 1,$$

$$\frac{d^2\beta_0}{dx^2} = \frac{1}{x^2(1+2x)} > 0,$$

1) Siehe L. Bieberbach, Lehrbuch der Funktionentheorie Bd. 2 (Leipzig 1927), S. 280.

so daß $\frac{d\beta_0}{dx} < 0$ für $0 < x \leq \frac{1}{2}$, und folglich wächst β_0 monoton bis $+\infty$, wenn x von $\frac{1}{2}$ bis 0 abnimmt. Hiernach gibt es zu jedem β ein x_0 derart, daß die Potenzreihe $\lambda(\beta)$, und folglich die Potenzreihe für μ, für $0 \leq x \leq x_0$ in bezug auf x absolut und gleichmäßig konvergiert. Dasselbe gilt dann für $0 \leq x_i \leq x_0$ von der Reihe (23), so daß die bei der Ableitung von (29) vorgenommene Vertauschung von Integration und Summation berechtigt ist, und (29) absolut und gleichmäßig konvergiert. Die Reihen rechts in (31) und (34) konvergieren dann auch absolut und gleichmäßig, und da ihre Glieder die Ableitungen nach u_0 bzw. u der Glieder von (29) sind, so stellen (31) und (34) die betreffenden Aktivitätskoeffizienten auch wirklich dar.

Weil die zu (41a) führenden Abschätzungen sehr roh sind, wollen wir von der numerischen Berechnung von x_0 im allgemeinen Falle absehen. Es soll dagegen, zwecks Verwendung in § 8, jetzt kurz angegeben werden, wie sich die Sache im symmetrischen Falle mit $s = 2$ gestaltet. Es ist dann $z_1 = -z_2 = z$, und in $\Phi(\varphi)$ fallen alle geraden Potenzen von φ aus. Die majorante Integralgleichung (39) ist demnach durch die folgende zu ersetzen

$$\varphi(\varrho) = \frac{e^{x-\varrho}}{\varrho}\left[\frac{\beta x}{1+x} + \int_x^\infty \frac{e^{u-x}}{1+x} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\varphi(u)^{2\nu-1}}{(2\nu+1)!} \cdot u^2\, du\right],$$

und die Substitution (40) ergibt statt (41)

$$\mu = \frac{\beta}{1+x} + \frac{1}{1+x} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\mu^{2\nu+1} x^{2\nu}}{(2\nu+1)!} \int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du. \tag{43}$$

Zur Aufstellung einer (41a) entsprechenden, aber schärferen Majorante führt die durch Teilintegration leicht zu bestätigende Gleichung

$$\int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du = \frac{1}{2\nu-2} \cdot \frac{1}{x^{2\nu-2}} - \frac{2\nu}{2\nu-2} \int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-2}}\, du,$$

wo $\nu > 1$ ist. Ferner haben wir

$$\int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-2}}\, du > \int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-2}} \cdot \frac{x}{u}\, du = x \int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du,$$

woraus in Verbindung mit der vorangehenden Gleichung

$$\int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du < \frac{1}{2\nu-2} \cdot \frac{1}{x^{2\nu-2}} - \frac{2\nu x}{2\nu-2} \int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du$$

und

$$\int_x^\infty \frac{e^{2\nu(x-u)}}{u^{2\nu-1}}\, du < \frac{1}{2\nu-2+2\nu x} \cdot \frac{1}{x^{2\nu-2}} \quad \text{für } \nu > 1$$

folgt. Für $\nu = 1$ ergibt die Schwarzsche Ungleichung

$$\int_x^\infty \frac{e^{2(x-u)}}{u}\, du < \left[\int_x^\infty e^{4(x-u)}\, du \cdot \int_x^\infty \frac{du}{u^2}\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2x^{\frac{1}{2}}},$$

und aus (43) erhalten wir die Majorante

$$\lambda = \frac{\beta}{1+x} + \frac{1}{1+x}\left[\frac{x^2\lambda^3}{12} + x^2 \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\lambda^{2\nu+1}}{(2\nu+1)!\,(2\nu-2+2\nu x)}\right]. \tag{44}$$

Diese Gleichung wird jetzt genau wie (41b) behandelt; das λ_0 wird aus $\frac{d\beta}{d\lambda} = 0$ oder

$$1 = \frac{1}{1+x}\left[\frac{x^2\lambda^2}{4} + x^2 \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\lambda^{2\nu}}{(2\nu)!\,(2\nu-2+2\nu x)}\right]. \tag{45}$$

gefunden, und das zugehörige β_0 sodann aus (44). Die Koeffizienten der Potenzen von λ rechts in (44) wachsen mit x, und hieraus folgt leicht daß $\frac{\beta_0}{1+x}$ mit x nicht wachsen kann. Aus dieser Bemerkung und der numerischen Berechnung von β_0 für geeignet gewählte Werte von x ergibt sich dann, daß für wäßrige Lösungen eines ein — einwertigen Salzes bei 25° C die Reihen (23), (29), (31) und (34) für $0 \leq x \leq 1$ absolut und gleichmäßig konvergieren wenn $a \geq 2 \cdot 10^{-8}$ cm ist. Bei $a \geq 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ gilt dasselbe für $0 \leq x \leq 0{,}5$ und bei $a \geq 1 \cdot 10^{-8}$ für $0 \leq x \leq 0{,}3$. Das für $a \geq 1 \cdot 10^{-8}$ angegebene Resultat erfordert allerdings noch schärfere Abschätzungen als die oben benutzten. Andererseits folgt in derselben Weise, daß für $a \geq 1 \cdot 10^{-8}$ und $x \geq 1$ absolute und gleichmäßige Konvergenz stattfindet. Die Lücke zwischen $x = 0{,}3$ und $x = 1$, wo die Konvergenz nicht bewiesen wurde, dürfte wohl durch noch genauere Abschätzungen auszufüllen sein.

§ 5. Näherungsausdrücke für Potential, freie Energie und Aktivitätskoeffizienten bei sehr kleinen Konzentrationen[1]).

Wenn die Konzentrationen aller Ionen sehr klein sind, wird wegen (5) auch $\varkappa$ sehr klein, und es sollen jetzt Ausdrücke ermittelt werden, welche, für genügend kleines $\varkappa$, $\psi_i(x)$ und $\log f$ bis auf einen Fehler von der Größenordnung $\varkappa^3 \left(\log \frac{1}{\varkappa}\right)^2$, sowie F_e und $\log f_0$ bis auf einen Fehler der Größenordnung $\varkappa^5 \left(\log \frac{1}{\varkappa}\right)^2$ darstellen. Um einige hierzu nötige Restabschätzungen in der einfachsten Weise auszuführen, empfiehlt es sich, D auch komplexe Werte annehmen zu lassen, und um Verwechslungen mit dem sonst immer benutzten reellen und positiven D zu verhüten, werden wir ein komplexes D mit y bezeichnen.

Wir bestimmen jetzt das nicht zu β aber zu $\beta_1 = 2\beta$ gehörige x_0 des vorigen Paragraphen; dann konvergieren, wenn D durch y ersetzt wird, die Reihen (23), (29), (31) und (34) absolut und gleichmäßig für $|y| \geq \frac{D}{2}$ und $0 \leq x_i \leq x_0$, und es ist, wenn λ_1 die zu $\beta = \beta_1$, $x = x_0$ gehörige Lösung von (41a) ist, wegen (40) und der Majoranteneigenschaft von $\varphi(\varrho)$ in bezug auf $\frac{\varepsilon z \psi_i(\varrho)}{kT}$,

$$\frac{\varepsilon z}{kT} |\psi_i(\varrho)| \leq \lambda_1 x_i \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho} \leq \lambda_1 \text{ für } \varrho \geq x_i. \tag{46}$$

Aus (41a) folgt daß $\lambda_1 > \frac{\beta_1}{1+x_i}$, und folglich ist auch

$$\frac{\varepsilon z}{kT} \left| \frac{\varepsilon z_i x_i}{y a_i (1+x_i)} \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho} \right| \leq \lambda_1 x_i \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho} \leq \lambda_1 \text{ für } \varrho \geq x_i. \tag{47}$$

Wegen $|q_\nu| \leq z^{\nu-1}$ ist zufolge (4)

$$|\Phi(\psi_i(\varrho))| \leq \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \left(\frac{\varepsilon z}{kT}\right)^{\nu-1} |\psi_i(\varrho)|^\nu = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon z}{kT} |\psi_i(\varrho)|^2 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2}{(\nu+2)!} \left|\frac{\varepsilon z}{kT} \psi_i(\varrho)\right|^\nu$$

$$\leq \frac{1}{2} \frac{\varepsilon z}{kT} |\psi_i(\varrho)|^2 e^{\left|\frac{\varepsilon z}{kT} \psi_i(\varrho)\right|},$$

so daß nach (46)

$$\left|\Phi(\psi_i(\varrho))\right| \leq \frac{1}{2} \frac{kT}{\varepsilon z} e^{\lambda_1} \lambda_1^2 x_i^2 \frac{e^{2(x_i - \varrho)}}{\varrho^2}. \tag{48}$$

Aus (22) erhalten wir, indem wir D durch y ersetzen und (36) und (48) beachten

$$\left|\psi_i(\varrho) - \frac{\varepsilon z_i x_i}{y a_i (1+x_i)} \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho}\right| \leq \int_{x_i}^{\infty} |\zeta(u, \varrho)| \cdot |\Phi(\psi_i(u))| \, u^2 \, du \leq \frac{1}{2} \frac{kT}{\varepsilon z} \frac{e^{\lambda_1} \lambda_1^2 x_i^2}{1+x_i} \frac{e^{x_i - \varrho}}{\varrho} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{x_i - u}}{u} \, du. \tag{49}$$

1) T. H. Gronwall, Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 198, 1927.

Es ist aber bekanntlich[1]), wenn C die Eulersche Konstante bezeichnet,

$$\int_x^{x_0} \frac{e^{-u}}{u}\,du = \log\frac{1}{x} - C - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu!}\frac{x^\nu}{\nu}, \tag{50}$$

woraus für $0 < x \leq x_0 < 1$

$$0 < \int_x^{x_0} \frac{e^{-u}}{u}\,du < b_1 \log\frac{1}{x}, \tag{51}$$

wo b_1 (sowie die später auftretenden $b_2, b_3, \ldots$) eine Konstante ist, auf deren Zahlenwert es für unseren Zweck nicht ankommt. Aus (51) und (49) folgt nun, daß für $\nu \geq \frac{D}{2}$, $0 \leq x_i \leq x_0$, $\varrho \leq x_i$

$$\left|\psi_i(\varrho) - \frac{\varepsilon z_i x_i}{\nu a_i(1+x_i)}\,\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}\right| \leq b_2 x_i^2 \log\frac{1}{x_i}\cdot\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}. \tag{52}$$

Ersetzen wir hier wieder ν durch D, so besagt diese Ungleichung, daß das Potential $\psi_i(\varrho)$ durch das erste Glied in (23), d. h. durch die Debyesche Approximation, bis auf einen Fehler von der Größenordnung $x_i^2 \log\frac{1}{x_i}$ dargestellt wird. Wir wollen jetzt die Annäherung an $\psi_i(\varrho)$ noch einen Schritt weiter treiben. Es seien ξ_1 und ξ_2 komplexe Größen, und $|\xi_1| \leq \xi$, $|\xi_2| \leq \xi$; mittels der Identität

$$\xi_1^\nu - \xi_2^\nu = (\xi_1 - \xi_2)(\xi_1^{\nu-1} + \xi_1^{\nu-2}\xi_2 + \cdots + \xi_1\xi_2^{\nu-2} + \xi_2^{\nu-1})$$

folgt, daß

$$|\xi_1^\nu - \xi_2^\nu| \leq |\xi_1 - \xi_2|\,(|\xi_1|^{\nu-1} + |\xi_1|^{\nu-2}|\xi_2| + \cdots + |\xi_2|^{\nu-1}) \leq |\xi_1 - \xi_2|\cdot\nu\,\xi^{\nu-1},$$

so daß, zufolge (4) und $|q_\nu| \leq z^{\nu-1}$

$$|\Phi(\xi_1) - \Phi(\xi_2)| \leq |\xi_1 - \xi_2| \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{\nu}{\nu!}\left(\frac{\varepsilon z\,\xi}{kT}\right)^{\nu-1} \leq |\xi_1 - \xi_2|\cdot\frac{\varepsilon z\,\xi}{kT}\,e^{\frac{\varepsilon z\,\xi}{kT}}.$$

Setzen wir $\xi_1 = \psi_i(\varrho)$, $\xi_2 = \dfrac{\varepsilon z_i x_i}{\nu a_i(1+x_i)}\cdot\dfrac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}$, so können wir zufolge (46) und (47) $\xi = \lambda_1 x_i \dfrac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}$ nehmen, und unsere Ungleichung wird, wenn (52) herangezogen wird

$$\left|\Phi(\psi_i(\varrho)) - \Phi\left(\frac{\varepsilon z_i x_i}{\nu a_i(1+x_i)}\,\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}\right)\right| \leq b_2 x_i^2 \log\frac{1}{x_i}\cdot\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}\cdot\lambda_1 x_i\frac{e^{x_i-\varrho}}{\varrho}\cdot e^{\lambda_1} \leq b_3 x_i^3 \log\frac{1}{x_i}\cdot\frac{e^{2(x_i-\varrho)}}{\varrho^2}. \tag{53}$$

Schreiben wir jetzt

$$\overline{\psi_i}(x_i) = \frac{\varepsilon z_i}{\nu a_i(1+x_i)} + \int_{x_i}^{\infty} \zeta(u, x_i)\,\Phi\left(\frac{\varepsilon z_i x_i}{\nu a_i(1+x_i)}\,\frac{e^{x_i-u}}{u}\right) u^2\,du, \tag{54}$$

so wird zufolge (22), (20), (54) und (53)

$$|\psi_i(x_i) - \overline{\psi_i}(x_i)| \leq \int_{x_i}^{\infty} |\zeta(u, x_i)|\left|\Phi(\psi_i(u)) - \Phi\left(\frac{\varepsilon z_i x_i}{\nu a_i(1+x_i)}\,\frac{e^{x_i-u}}{u}\right)\right| u^2\,du$$

$$\leq \int_{x_i}^{\infty} \frac{1}{1+x_i}\,\frac{e^{x_i-u}}{u}\cdot b_3 x_i^3 \log\frac{1}{x_i}\cdot\frac{e^{2(x_i-u)}}{u^2}\,u^2\,du = \frac{b_3 e^{3x_i}}{1+x_i}\cdot x_i^3 \log\frac{1}{x_i}\int_{x_i}^{\infty}\frac{e^{-3u}}{u}\,du.$$

Aus (51) folgt

$$0 < \int_{x_i}^{\infty}\frac{e^{-3u}}{u}\,du < \int_{x_i}^{\infty}\frac{e^{-u}}{u}\,du = b_1 \log\frac{1}{x_i},$$

und die vorhergehende Ungleichung ergibt

$$|\psi_i(x_i) - \overline{\psi_i}(x_i)| < b_4 x_i^3 \left(\log\frac{1}{x_i}\right)^2. \tag{55}$$

1) Siehe z. B. den Artikel über bestimmte Integrale von G. Brunel in Bd. 2, Teil 1 der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften.

Zufolge (54), (20) und (4) ist aber

$$\psi_i(x_i) = \frac{\varepsilon z_i}{y a_i (1+x_i)} - \sum_{\nu=2}^{\infty} \frac{q_\nu}{\nu!} \frac{\varepsilon^{2\nu-1} z_i^\nu}{(-kT)^{\nu-1} (y a_i)^\nu} \cdot \frac{x_i^\nu}{(1+x_i)^{\nu+1}} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-1}} du . \qquad (56)$$

Für $\nu = 2$ ist

$$\frac{x_i^\nu}{(1+x_i)^{\nu+1}} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-1}} du = \frac{x_i^2 e^{3x_i}}{(1+x_i)^3} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{-3u}}{u} du ,$$

und

$$\frac{e^{3x_i}}{(1+x_i)^3} = 1 + \cdots ,$$

wo die nicht ausgeschriebenen Glieder mit x_i verschwinden; ferner ist wegen (50)

$$\int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{-3u}}{u} du = \int_{3x_i}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du = \log \frac{1}{x_i} - \log 3 - C + \cdots ,$$

und folglich

$$\left| \frac{x_i^2 e^{3x_i}}{(1+x_i)^3} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{-3u}}{u} du - x_i^2 \log \frac{1}{x_i} + x_i^2 (\log 3 + C) \right| < b_5 x_i^3 . \qquad (57)$$

Für $\nu > 2$ folgt durch Teilintegration

$$\int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-1}} du = \frac{1}{\nu-2} \cdot \frac{1}{x_i^{\nu-2}} - \frac{\nu+1}{\nu-2} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-2}} du ,$$

und es ist zufolge (51)

$$0 < \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-2}} du < \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{x_i-u}}{u} du < b_6 \log \frac{1}{x_i} ;$$

ferner ist

$$0 < 1 - \frac{1}{(1+x_i)^{\nu+1}} = (\nu+2) \int_0^{x_i} \frac{dx}{(1+x)^{\nu+2}} < (\nu+2) \int_0^{x_i} dx = (\nu+2)\, x_i ,$$

und demnach für $\nu > 2$

$$\left| \frac{x_i^\nu}{(1+x_i)^{\nu+1}} \int_{x_i}^{\infty} \frac{e^{(\nu+1)(x_i-u)}}{u^{\nu-1}} du - \frac{x_i^2}{\nu-2} \right| < b_7 x_i^3 \log \frac{1}{x_i} . \qquad (58)$$

Es ergeben jetzt (55), (56), (57) und (58)

$$\psi_i(x_i) = \frac{\varepsilon z_i}{y a_i} (1 - x_i + x_i^2) + \frac{q_2}{2!} \frac{\varepsilon^3 z_i^2}{kT (y a_i)^2} \left[x_i^2 \log \frac{1}{x_i} - x_i^2 (\log 3 + C) \right] + x_i^2 \sum_{\nu=3}^{\infty} \frac{(-1)^\nu q_\nu \varepsilon^{2\nu-1} z_i^\nu}{(\nu-2) \cdot \nu! (kT)^{\nu-1} (y a_i)^\nu} + \Theta \cdot b_8 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i} \right)^2 , \quad |\Theta| \leq 1 , \qquad (59)$$

Ersetzen wir hier y durch D, so haben wir eine Darstellung des Potentials an einem Ion i-ter Sorte, bis auf einen Fehler von der Größenordnung $x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i} \right)^2$ (oder, da $x_i = \varkappa a_i$ ist, von der Größenordnung $\varkappa^3 \left(\log \frac{1}{\varkappa} \right)^2$).

Um entsprechende Annäherungen an F_e, $\log f_0$ und $\log f$ zu erhalten, bemerken wir, daß nach (23) und dem Cauchyschen Satze

$$\frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(-kT)^{m-1} a_i^m} \psi_m(x_i, x_i) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|y| = \frac{D}{2}} \psi_i(x_i)\, y^{m-1}\, dy \qquad (60)$$

ist. Wegen $|\Theta| \leq 1$ ist

$$\left| \frac{1}{2\pi i} \int_{|y|=\frac{D}{2}} \Theta \, y^{m-1} \, dy \right| \leq \left(\frac{D}{2}\right)^m,$$

so daß (59) und (60) die folgenden Ausdrücke ergeben:

$$\frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{a_i^m (-kT)^{m-1}} \psi_m(x_i, x_i) = \frac{\varepsilon z_i}{a_i}(1 - x_i + x_i^2) + \Theta_1 \frac{D}{2} b_8 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

für $m = 1$ mit $|\Theta_1| \leq 1$;

$$= \frac{q_2}{2} \frac{\varepsilon^3 z_i^2}{kT a_i^2} \left| x_i^2 \log \frac{1}{x_i} - x_i^2 (\log 3 + C) \right| + \Theta_2 \left(\frac{D}{2}\right)^2 b_8 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

für $m = 2$ mit $|\Theta_2| \leq 1$; (61)

$$= \frac{(-1)^m q_m \varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(m-2) \cdot m! (kT)^{m-1} a_i^m} x_i^2 + \Theta_m \left(\frac{D}{2}\right)^m b_8 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

für $m > 2$ mit $|\Theta_m| \leq 1$.

Um die Integrale $\frac{1}{x_i^{2m}} \int_0^{x_i} x^{2m-1} \psi_m(x, x) \, dx$ zu berechnen, gebrauchen wir die folgenden elementaren Formeln

$$\frac{1}{x^2} \int_0^x x(1 - x + x^2) \, dx = \frac{1}{2} - \frac{1}{3} x + \frac{1}{4} x^2,$$

$$\frac{1}{x^4} \int_0^x x^5 \log \frac{1}{x} \, dx = \frac{1}{6} x^2 \log \frac{1}{x} + \frac{1}{36} x^2,$$

$$\frac{1}{x^{2m}} \int_0^x x^{2m+1} \, dx = \frac{1}{2m+2} x^2,$$

$$\frac{1}{x^{2m}} \int_0^x x^{2m+2} \left(\log \frac{1}{x}\right)^2 dx = \frac{x^3}{2m+3} \left| \left(\log \frac{1}{x}\right)^2 + \frac{2}{2m+3} \log \frac{1}{x} + \frac{2}{(2m+3)^2} \right|,$$

aus der letzten von welchen

$$\left| \frac{1}{x_i^{2m}} \int_0^{x_i} x^{2m-1} \cdot \Theta_m b_8 x^3 \left(\log \frac{1}{x}\right)^2 dx \right| \leq \frac{1}{m} b_9 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

folgt. Nun erhalten wir aus (61), wenn y durch D ersetzt wird,

$$\frac{\varepsilon^{2m-1} z_i^m}{(-kT)^{m-1} (D a_i)^m} \cdot \frac{1}{x_i^{2m}} \int_0^{x_i} x^{2m-1} \psi_m(x, x) \, dx$$

$$= \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} x_i + \frac{1}{4} x_i^2\right) + \frac{\Theta_1'}{2} b_9 x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2 \text{ für } m = 1 \text{ mit } |\Theta_1'| \leq 1;$$

$$= \frac{q_2}{2} \frac{\varepsilon^3 z_i^2 x_i^2}{kT (D a_i)^2} \left| \frac{1}{6} \log \frac{1}{x_i} + \frac{1}{36} - \frac{\log 3 + C}{6} \right| + \frac{\Theta_2'}{2^2} \cdot \frac{b_9}{2} x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

für $m = 2$ mit $|\Theta_2'| \leq 1$;

$$= \frac{(-1)^m q_m \varepsilon^{2m-1} z_i^m x_i^2}{2(m-2)(m+1)! (kT)^{m-1} (D a_i)^m} + \frac{\Theta_m'}{2^m} \frac{b_9}{m} x_i^3 \left(\log \frac{1}{x_i}\right)^2$$

für $m > 2$ mit $|\Theta_m'| \leq 1$.

Diese Ausdrücke werden jetzt in (29), (31) und (34) eingesetzt; weil $\sum \frac{1}{2^m}$ konvergent ist, so können die Restglieder bei der Summation nach m in ein einziges zusammengezogen werden, welches dann auch von der Größenordnung $x_j^3\left(\log\frac{1}{x_j}\right)^2$, d. h. von der Größenordnung $\varkappa_3\left(\log\frac{1}{\varkappa}\right)^2$ wird. Ferner sind π_j und c_i offenbar von der Größenordnung $\varkappa^2$, und wir erhalten die Näherungsformeln

$$\frac{F_v}{NkT} = \sum_{j=1}^{s} n_j z_j \left\{ \frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}x_j + \frac{1}{4}x_j^2\right) + \frac{q_2}{2}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^2 x_j^2\left(\frac{1}{6}\log\frac{1}{x_j} + \frac{1}{36} - \frac{\log 3 + C}{6}\right) \right.$$
$$\left. + x_j^2 \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^m q_m}{2(m-2)(m+1)!}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^m \right\} - \sum_{j=1}^{s} \frac{n_j \varepsilon^2 z_j^2}{2kT D_0 a_j}; \qquad (62)$$

$$\log f_0 = 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n_0} \sum_{j=1}^{s} c_j z_j \left\{ \frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\left[\frac{1}{6}x_j - \frac{1}{4}x_j^2 + \frac{1}{2}(1 - x_j + x_j^2)\sum_{i=1}^{s}\frac{c_i}{D}\frac{\hat{c}D}{\hat{c}c_i}\right]\right.$$
$$+ \frac{q_2}{2}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^2 x_j^2\left[-\frac{1}{6}\log\frac{1}{x_j} + \frac{1}{18} + \frac{\log 3 + C}{6} + \frac{1}{2}\left(\log\frac{1}{x_j} - \log 3 - C\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{c_i}{D}\frac{\hat{c}D}{\hat{c}c_i}\right]$$
$$\left. + x_j^2 \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1} q_m}{2(m-2)(m+1)!}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^m \left[1 - (m+1)\sum_{i=1}^{s}\frac{c_i}{D}\frac{\hat{c}D}{\hat{c}c_i}\right]\right\}, \qquad (63)$$

beide Formeln mit einem Fehler von der Größenordnung $\varkappa^5\left(\log\frac{1}{\varkappa}\right)^2$, sowie

$$(\nu_1 + \nu_2)\log f = \sum_{j=1}^{2} \nu_j z_j \left\{ \frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\left[\frac{1}{2}\left(1 - 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n}\right)\left(1 - \frac{c}{D}\frac{dD}{dc}\right)(1 - x_j + x_j^2)\right.\right.$$
$$\left. + 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3}x_j + \frac{1}{4}x_j^2\right)\right]$$
$$+ \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^2 x_j^2\left(1 - 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n}\right)\left[\frac{1}{2}\left(1 - \frac{c}{D}\frac{dD}{dc}\right)\left(\log\frac{1}{x_j} - \log 3 - C\right)\right.$$
$$\left. - \frac{1}{6}\log\frac{1}{x_j} - \frac{1}{36} + \frac{\log 3 + C}{6}\right]$$
$$+ x_j^2 \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^m q_m}{2(m-2)(m+1)!}\left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{kTDa_j}\right)^m \left[\left(m+1\right)(1 - 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n})\left(1 - \frac{c}{D}\frac{dD}{dc}\right)\right.$$
$$\left.\left. - \left(m - 1 - 10^{-3} c \frac{\hat{c}V}{\hat{c}n}\right)\right]\right\}$$
$$- \sum_{j=1}^{2} \frac{\nu_j z_j^2}{2kTD_0 a_j}, \qquad (64)$$

mit einem Fehler von der Größenordnung $\varkappa^3\left(\log\frac{1}{\varkappa}\right)^2$. Die Formeln (63) und (64) können erheblich vereinfacht werden, wenn man annimmt, daß D nach Potenzen von den c_i entwickelt werden kann. Dann wird nämlich, bis auf Glieder zweiter Ordnung in $c_1, \ldots, c_s$

$$D = D_0(1 - \delta_1 c_1 - \delta_2 c_2 - \cdots - \delta_s c_s), \qquad (65)$$

wo die δ konstant sind, und folglich, bis auf Glieder zweiter Ordnung in den c

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0}(1 + \delta_1 c_1 + \delta_2 c_2 + \cdots + \delta_s c_s),$$

$$\sum_{i=1}^{s}\frac{c_i}{D}\frac{\hat{c}D}{\hat{c}c_i} = -\sum_{i=1}^{s}\delta_i c_i,$$

sowie für jedes $m \geq 2$

$$\frac{x_j^2}{D^m} = \frac{x_j^2}{D_0^m}$$

bis auf Glieder von der Größenordnung $x_j^2 c_i$, d. h. der Größenordnung $\varkappa^4$. Wird dies alles in (63) eingetragen und werden Glieder der Ordnung $\varkappa^5 \left(\log \frac{1}{\varkappa}\right)^2$ abgeworfen, so kommt nach kurzer Rechnung

$$\log f_0 = 10^{-3} \frac{\hat{c}\, V}{\hat{c}\, n_0} \sum_{j=1}^{s} c_j z_j \left| \frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \left(\frac{1}{6} x_j - \frac{1}{4} x_j^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{s} \delta_i c_i \right) \right. \tag{66}$$

$$\left. + \frac{q_2}{2} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \right)^2 x_j^2 \left(- \frac{1}{6} \log \frac{1}{x_j} + \frac{1}{18} + \frac{\log 3 + C}{6} \right) + x_j^2 \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1} q_m}{2 (m-2) (m+1)!} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \right)^m \right|$$

Für $s = 2$ wird ähnlich, bis auf Glieder zweiter Ordnung in c,

$$D = D_0 (1 - \delta c) \tag{67}$$

und (64) vereinfacht sich zu

$$(\nu_1 + \nu_2) \log f = \sum_{j=1}^{2} \nu_j z_j \left| \frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \left(\delta c - \frac{1}{2} x_j + \frac{1}{2} x_j^2 \right) \right. \tag{68}$$

$$\left. + \frac{q_2}{2} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \right)^2 x_j^2 \left(\frac{1}{3} \log \frac{1}{x_j} - \frac{1}{36} - \frac{\log 3 + C}{3} \right) + x_j^2 \sum_{m=3}^{\infty} \frac{(-1)^m q_m}{(m-2) (m+1)!} \left(\frac{\varepsilon^2 z_j}{k T D_0 a_j} \right)^m \right|$$

Im symmetrischen Falle ($z_1 = -z_2 = z$, $\nu_1 = \nu_2 = 1$) mit $a_1 = a_2 = a$ und $x_1 = x_2 = a\varkappa$ wird (68), weil alle q_m mit geradem m verschwinden,

$$\log f = \frac{\varepsilon^2 z^2}{k T D_0} \left(\frac{\delta c}{a} - \frac{1}{2} \varkappa + \frac{1}{2} a \varkappa^2 \right) - a^2 \varkappa^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)(2m+2)!} \left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{k T D_0 a} \right)^{2m+1} \tag{69}$$

Aus (66) ist ersichtlich, daß, bis auf einen Fehler der Größenordnung $\varkappa^4 \log \frac{1}{\varkappa}$, $\log f_0$ mit der Debyeschen Approximation übereinstimmt. Die Debyesche Grenzformel

$$\lim_{\varkappa \to 0} \frac{\log f_0}{\left(\sum_{j=1}^{s} c_j z_j^2 \right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{6} \cdot 10^{-3} \frac{\hat{c}\, V}{\hat{c}\, n_0} (4\pi N)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\varepsilon^2}{k T D_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

bleibt demnach unverändert bestehen, wenn die höheren Glieder in der Differentialgleichung des Potentials berücksichtigt werden.

Berechnet man aus den experimentellen Werten von $\log f$ den zugehörigen Ionendurchmesser, und beschränkt sich dabei auf die Debyesche Approximation, so tritt bekanntlich die Schwierigkeit auf, daß unter Umständen der Ionendurchmesser negativ ausfällt[1]). Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man die höheren Glieder berücksichtigt. Es soll nämlich jetzt, unter Beschränkung auf den symmetrischen Fall $s = 2$ mit gleichen Ionendurchmessern $a_1 = a_2 = a$, gezeigt werden, wie der zu dem vollständigen Ausdruck für $\log f$ gehörige Ionendurchmesser a aus dem mittels der Debyeschen Approximation berechneten Ionendurchmesser a_0 ermittelt werden kann. Es wird sich dabei herausstellen, daß a immer positiv ist, gleichgültig ob a_0 positiv oder negativ ist. Unter Zugrundelegung der Debyeschen Approximation fällt die unendliche Reihe in (69) weg, und wir erhalten, indem a durch a_0 ersetzt wird,

$$\log f = \frac{\varepsilon^2 z^2}{k T D_0} \left(\frac{\delta c}{a_0} - \frac{1}{2} \varkappa + \frac{1}{2} a_0 \varkappa^2 \right). \tag{69a}$$

Zufolge (33) und (5) wird

$$c = \frac{10^3 n}{V} = \frac{10^3 k T D_0}{8\pi N \varepsilon^2 z^2} \varkappa^2 ;$$

1) Zahlenbeispiele in § 8.

tragen wir dieses in (69) und (69a) ein, so ergibt der Vergleich der Koeffizienten von $\varkappa^2$, daß

$$\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTD_0}\left[\frac{1}{2}a+\frac{10^3 kTD_0}{8\pi N\varepsilon^2 z^2}\delta\cdot\frac{1}{a}\right]-a^2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{(2m-1)(2m+2)!}\left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTD_0 a}\right)^{2m+1}$$
$$=\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTD_0}\left[\frac{1}{2}a_0+\frac{10^3 kTD_0}{8\pi N\varepsilon^2 z^2}\delta\cdot\frac{1}{a_0}\right].$$

Schreiben wir

$$\frac{kTD_0}{\varepsilon^2}\cdot\frac{a}{z^2}=\xi,\quad \frac{kTD_0}{\varepsilon^2}\cdot\frac{a_0}{z^2}=\xi_0, \tag{70}$$

so nimmt die vorhergehende Gleichung die Form an

$$\varphi(\xi)+\frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta\cdot\frac{1}{\xi}=\xi_0+\frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta\cdot\frac{1}{\xi_0}, \tag{71}$$

wo

$$\varphi(\xi)=\xi-\sum_{m=1}^{\infty}\frac{2}{(2m-1)(2m+2)!}\cdot\frac{1}{\xi^{2m-1}}. \tag{72}$$

Für Wasser bei 25° ist angenähert

$$\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}=\frac{10^3}{7z^2},\quad \frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta=0{,}38\,\frac{\delta}{z^6},$$

und δ ist $<\frac{1}{12}$. Es ist folglich

$$\frac{d}{d\xi}\left[\varphi(\xi)+\frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta\cdot\frac{1}{\xi}\right]=1+\left[\frac{1}{12}-\frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta\right]\cdot\frac{1}{\xi^2}+\sum_{m=2}^{\infty}\frac{2}{(2m+2)!}\cdot\frac{1}{\xi^{2m}}$$

immer positiv, da jedes einzelne Glied rechts positiv ist. Wenn ξ von 0 bis $+\infty$ wächst, so wächst demnach die linke Seite in (71) monoton von $-\infty$ bis $+\infty$. Für jeden von Null verschiedenen Wert von ξ_0, sei er positiv oder negativ, hat folglich die Gleichung (71) eine, und nur eine, positive Wurzel ξ, und mittels (70) entspricht also jedem positiven oder negativen a_0 ein positives a. Wegen der Kleinheit von $\frac{10^3}{4\pi N}\left(\frac{kTD_0}{\varepsilon^2 z^2}\right)^3\delta$ können wir übrigens, mit einer für alle praktischen Zwecke ausreichenden Genauigkeit, die Gleichung (71) durch

$$\varphi(\xi)=\xi_0 \tag{71a}$$

ersetzen.

§ 6. Berechnung der Glieder der drei niedrigsten Ordnungen in den Entwicklungen von § 3 für den symmetrischen Fall.

Wie in § 3 bewiesen wurde, verschwinden im symmetrischen Fall alle Glieder mit geradem m in den Reihenentwicklungen (23), (23a), (29), (31) und (34). Wir wollen jetzt Formeln aufstellen, welche zur numerischen Ausrechnung der Glieder mit $m=1$, 3 und 5 verwendet werden können. Es handelt sich also darum, die Ausdrücke

$$\psi_m(x,x)\quad\text{und}\quad\frac{1}{x^{2m}}\int_0^x x^{2m-1}\psi_m(x,x)\,dx$$

für $m=1$, 3 und 5 zu ermitteln. Weil jetzt $s=2$, $z_1=-z_2=z$ ist, so schreiben wir

$$\psi_m(x,x)=z^{m-1}X_m(x) \tag{73}$$

und

$$Y_m(x)=\frac{1}{x^{2m}}\int_0^x x^{2m-1}X_m(x)\,dx. \tag{74}$$

Erstens sei $m=1$; dann folgt sofort aus (73) und (27)

$$X_1(x)=\frac{1}{1+x},$$

und (74) ergibt

$$Y_1(x) = \frac{1}{x^2}\int_0^x \frac{x}{1+x}\,dx = \frac{1}{x^2}[x - \log(1+x)], \tag{76}$$

Zur Berechnung von $y_1(x)$ für kleine Werte von x ersetzen wir $\log(1+x)$ durch seine Potenzreihenentwicklung und erhalten

$$Y_1(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{3}x + \frac{1}{4}x^2 - \frac{1}{5}x^3 + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n+2}x^n. \tag{77}$$

Zweitens sei $m = 3$. Dann kommt aus (27) und der zweiten Gleichung (28) wegen $\varrho_2 = 0$, $\varrho_3 = \varrho^2$,

$$\frac{1}{z^2}\psi_3(\varrho, x) = \frac{1}{6}\int_x^{\infty}\zeta(u, \varrho)\left(\frac{x}{1+x}\,\frac{e^{x-u}}{u}\right)^3 u^2\,du,$$

und indem wir $\zeta(u, \varrho)$ aus (19) eintragen,

$$\frac{1}{z^2}\psi_3(\varrho, x) = -\frac{1}{12\varrho}\left(\frac{x}{1+x}\right)^3\left\{\int_x^{\varrho}\left(e^{u-\varrho} + \frac{x-1}{x+1}e^{2x-u-\varrho}\right)\frac{e^{3(x-u)}}{u^2}\,du + \int_{\varrho}^{\infty}\left(e^{\varrho-u} + \frac{x-1}{x+1}e^{2x-u-\varrho}\right)\frac{e^{3(x-u)}}{u^2}\,du\right\}.$$

Hier ersetzen wir $\int_x^{\varrho}$ durch $\int_x^{\infty} - \int_{\varrho}^{\infty}$ und erhalten

$$\frac{1}{z^2}\psi_3(\varrho, x) = -\frac{1}{12\varrho}\left(\frac{x}{1+x}\right)^3\left\{\int_x^{\infty}\frac{e^{3x-\varrho-2u}}{u^2}\,du + \frac{x-1}{x+1}\int_x^{\infty}\frac{e^{3x-\varrho-4u}}{u^2}\,du + \int_{\varrho}^{\infty}\frac{e^{3x+\varrho-4u} - e^{3x-\varrho-2u}}{u^2}\,du\right\}. \tag{78}$$

Jetzt führen wir eine Funktion $E(x)$ ein, die folgendermaßen definiert ist:

$$E(x) = \int_x^{\infty}\frac{e^{-u}}{u}\,du. \tag{79}$$

Von dieser Funktion, deren Reihenentwicklung uns schon in (50) begegnet ist, liegen Tafeln vor[1], und wir suchen jetzt (78) durch die E-Funktion auszudrücken. Zunächst einige Hilfsformeln. Aus (79) folgt

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{e^{-x}}{x} \tag{80}$$

und wenn in (79) x und u durch αx und αu ersetzt werden, wo α eine beliebige positive Konstante ist,

$$E(\alpha x) = \int_x^{\infty}\frac{e^{-\alpha u}}{u}\,du. \tag{81}$$

Durch Teilintegration erhalten wir

$$\int_x^{\infty}\frac{e^{-\alpha u}}{u^2}\,du = -\left[\frac{e^{-\alpha u}}{u}\right]_x^{\infty} - \alpha\int_x^{\infty}\frac{e^{-\alpha u}}{u}\,du,$$

oder nach (81)

$$\int_x^{\infty}\frac{e^{-\alpha u}}{u^2}\,du = \frac{e^{-\alpha x}}{x} - \alpha E(\alpha x). \tag{82}$$

1) J. W. L. Glaisher, Phil. Trans. Roy. Soc. **160**, 367, 1870, Tafeln IV und VIII. Unser $E(x)$ ist gleich $-Ei(-x)$ in Glaishers Bezeichnungsweise. Ein Auszug aus diesen Tafeln findet sich in Jahnke und Emde, Funktionentafeln (Leipzig, Teubner, 1909).

Durch Reduktion von (78) mittels (82) kommt nach kurzer Rechnung

$$\frac{1}{z^2}\psi_3(\varrho,x) = -\frac{1}{6}\left(\frac{x}{1+x}\right)^3\left[\frac{1}{1+x}\,\frac{e^{x-\varrho}}{\varrho} - \frac{e^{3x-\varrho}}{\varrho}\,E(2x)\right.$$
$$\left. + 2\cdot\frac{1-x}{1+x}\,\frac{e^{3x-\varrho}}{\varrho}\,E(4x) - \frac{2e^{3x+\varrho}}{\varrho}\,E(4\varrho) + \frac{e^{3x-\varrho}}{\varrho}\,E(2\varrho)\right]. \tag{83}$$

Setzen wir nun $\varrho = x$, so erhalten wir aus (73) und (83)

$$-X_3(x) = \frac{1}{6}\,\frac{x^2}{(1+x)^4}\,[1 - 4xe^{4x}E(4x)]. \tag{84}$$

Diese Formel wäre etwas schneller direkt aus (20) abzuleiten; der oben gegebene Beweis ist aber vorzuziehen, weil wir (83) später gebrauchen werden.

Aus (84) berechnet man $X_3(x)$ mittels der Tafel von $E(x)$; für kleine Werte von x, wo die Interpolation in der Tafel schlecht ist, benutzt man besser die Reihe (5c) für $E(x)$.

Aus (74) und (84) erhalten wir

$$-Y_3(x) = \frac{1}{6x^6}\int_0^x \frac{x^7}{(1+x)^4}\,[1 - 4xe^{4x}E(4x)]\,dx, \tag{85}$$

so daß $Y_3(0) = 0$, und zeigen zunächst, daß

$$-Y_3(x) = \frac{f_1(x) - e^{4x}E(4x)f_2(x)}{6(1+x)^4}, \tag{86}$$

wo $f_1(x)$ und $f_2(x)$ für $|x| < 1$ konvergente Potenzreihen sind. Setzt man nämlich (86) in (85) ein multipliziert mit $6x^6$ und differenziert nach x, so kommt zufolge (80)

$$\frac{x^7}{(1+x)^4}\,[1 - 4xe^{4x}E(4x)] = \frac{4}{(1+x)^5}\,[e^{4x}E(4x)\,x^6 f_2(x) - x^6 f_1(x)]$$
$$+ \frac{1}{(1+x)^4}\left[\frac{d}{dx}x^6 f_1(x) + x^5 f_2(x) - e^{4x}E(4x)\left(\frac{d}{dx}x^6 f_2(x) + 4x^6 f_2(x)\right)\right].$$

Werden hier beiderseits die mit $e^{4x}E(4x)$ multiplizierten Glieder gleichgesetzt, sowie auch die von diesem Faktor freien Glieder, so erhalten wir

$$(1+x)\frac{d}{dx}x^6 f_2(x) + 4x^7 f_2(x) = 4x^8(1+x),$$
$$(1+x)\frac{d}{dx}x^6 f_1(x) - 4x^6 f_1(x) + (1+x)x^5 f_2(x) = x^7(1+x). \tag{87}$$

Schreiben wir jetzt

$$f_1(x) = \sum_{n=2}^{\infty} a_n x^n,\quad f_2(x) = \sum_{n=3}^{\infty} b_n x^n, \tag{88}$$

setzen wir in (87) ein und vergleichen die Koeffizienten von x^{n+5}, so erhalten wir die Rekursionsformeln

$$(n+6)b_n + (n+5)b_{n-1} + 4b_{n-2} = \begin{cases} 4, & n = 3 \\ 4, & n = 4 \\ 0, & n > 4, \end{cases} \tag{89}$$

$$(n+6)a_n + (n+1)a_{n-1} + b_n + b_{n-1} = \begin{cases} 1, & n = 2 \\ 1, & n = 3 \\ 0, & n > 3. \end{cases} \tag{90}$$

Wegen $b_2 = b_1 = 0$ bekommen wir aus (89)

$$b_3 = \frac{4}{3^2},\quad b_4 = 0,\quad b_5 = -\frac{16}{3^2\cdot 11},\quad b_6 = \frac{4}{3^3},\quad b_7 = -\frac{112}{3^2\cdot 11\cdot 13},$$
$$b_8 = \frac{80}{3^3\cdot 7\cdot 11},\quad b_9 = -\frac{736}{3^4\cdot 5\cdot 11\cdot 13},\quad b_{10} = \frac{62}{3^3\cdot 7\cdot 11\cdot 13}\cdots, \tag{91}$$

und hiernach aus (90) wegen $a_1 = 0$

$$a_2 = \frac{1}{2^3}, \quad a_3 = \frac{1}{2 \cdot 3^4}, \quad a_4 = -\frac{77}{2^2 \cdot 3^4 \cdot 5}, \quad a_5 = \frac{1327}{2 \cdot 3^3 \cdot 5 \cdot 11^2},$$

$$a_6 = -\frac{8849}{2^3 3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}, \quad a_7 = \frac{76097}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2 \cdot 13^2}, \quad a_8 = -\frac{659957}{2 \cdot 3^3 \cdot 5 \cdot 7^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2},$$

$$a_9 = -\frac{559093}{3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11^2 \cdot 13^2}, \quad a_{10} = \frac{6322123}{2^4 \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13^2} \cdots, \tag{92}$$

weil (87) lineare Differentialgleichungen sind, konvergieren die Reihen (88) für $|x| < 1$. Für $0 < x < \frac{1}{2}$ konvergieren sie sehr schnell, so daß (86) in diesem Intervall zur Berechnung von $Y_3(x)$ gut brauchbar ist. Für $x > \frac{1}{2}$ berechnet man am besten $Y_3(x)$ (sowie allgemein $Y_m(x)$) durch numerische Integration der aus (74) sich ergebenden Differentialgleichung

$$\frac{d\,Y_m(x)}{dx} = \frac{X_m(x) - 2m\,Y_m(x)}{x} \tag{74a}$$

Wir kommen jetzt zu dem Fall $m = 5$. Dann wird die vierte Gleichung (28), da wir uns immer im symmetrischen Falle befinden,

$$\Phi_5(u,x) = \frac{1}{2} z^2 \psi_1(u,x)^2 \psi_3(u,x) + \frac{1}{120} z^4 \psi_1(u,x)^5.$$

Setzen wir in (27) $m = 5$ und $\varrho = x$, so finden wir unter Benutzung von (20) und (74)

$$X_5(x) = -\frac{1}{120} \int_x^\infty \left[\psi_1(u,x)^5 + 60\,\psi_1(u,x)^2 \cdot \frac{\psi_3(u,x)}{z^2} \right] \frac{e^{x-u}}{1+x}\, u\, du,$$

und wenn hierin die erste Gleichung (27) sowie (83) eingetragen werden

$$X_5(x) = \frac{x^5}{120\,(1+x)^6} \int_x^\infty \Big[-\frac{e^{6(x-u)}}{u^4} + \frac{10}{1+x}\frac{e^{4(x-u)}}{u^2} \tag{93}$$

$$- 10\,\frac{e^{6x-4u}}{u^2} E(2x) + 20 \cdot \frac{1-x}{1+x}\frac{e^{8x-4u}}{u^2} E(4x) - 20\,\frac{e^{6x-2u}}{u^2} E(4u) + 10\,\frac{e^{6x-4u}}{u^2} E(2x) \Big] du.$$

Zur Reduktion von (93) brauchen wir die folgenden, ähnlich wie (82) durch Teilintegration abzuleitenden Formeln, wo α und β positive Konstanten sind,

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u}}{u^4} du = e^{-\alpha x}\left(\frac{1}{3x^3} - \frac{\alpha}{6x^2} + \frac{\alpha^2}{6x} \right) - \frac{\alpha^3}{6} E(\alpha x), \tag{94}$$

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u} E(\beta u)}{u^2} du = -\frac{e^{-(\alpha+\beta)x}}{x} + \frac{e^{-\alpha x} E(\beta x)}{x} + (\alpha+\beta) E\big((\alpha+\beta)x\big) - \alpha \int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u} E(\beta u)}{u} du. \tag{95}$$

Man verifiziert sie natürlich am einfachsten durch die Bemerkung, daß die Ausdrücke links und rechts dieselbe Ableitung haben und für $x \to \infty$ verschwinden. Vermöge (82), (94) und (95) nimmt (93) die Form an:

$$X_5(x) = \frac{x^5}{120\,(1+x)^6} \Big[-\frac{1}{3x^3} + \frac{1}{x^2} + \frac{14}{x} - \frac{10}{1+x} - 24\,e^{6x} E(6x) - \frac{80}{1+x} e^{4x} E(4x)$$

$$- 80 \cdot \frac{1-x}{1+x} e^{8x} E(4x)^2 + 40 e^{6x} \Big[E(2x)\,E(4x) - \int_x^\infty \frac{e^{-4u} E(2u)}{u} du + \int_x^\infty \frac{e^{-2u} E(4u)}{u} du \Big] \Big].$$

Mittels der wie vorhin zu beweisenden Formel

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u} E(\beta u)}{u} du + \int_x^\infty \frac{e^{-\beta u} E(\alpha u)}{u} du = E(\alpha x)\,E(\beta x) \tag{96}$$

reduzieren wir endlich den obigen Ausdruck auf

$$X_5(x) = \frac{x^5}{120\,(1+x)^6}\left\{-\frac{1}{3x^3}+\frac{1}{x^2}+\frac{14}{x}-\frac{10}{1+x}-24\,e^{6x}E(6x)\right.$$
$$-\frac{80}{1+x}e^{4x}E(4x)-80\,\frac{1-x}{1+x}e^{8x}E(4x)^2$$
$$\left.+80\,e^{6x}\int_x^\infty \frac{e^{-2u}E(4u)}{u}\,du\right\}. \qquad (97)$$

Es bleibt nur noch übrig, das in (97) auftretende Integral zu berechnen. Zufolge (81) ist

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\cdot E(\beta u)\,du = \int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\,du \int_u^\infty \frac{e^{-\beta v}}{v}\,dv,$$

woraus durch Umkehrung der Integrationsfolge

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\cdot E(\beta u)\,du = \int_x^\infty \frac{e^{-\beta v}}{v}\,dv \int_x^v \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\,du. \qquad (98)$$

Die Exponentialreihe ergibt

$$\frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u} = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu-\alpha^\nu)}{\nu!}u^{\nu-1}$$

und durch Integration

$$\int_x^v \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\,du = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu-\alpha^\nu)}{\nu\cdot\nu!}(v^\nu-x^\nu).$$

Aus (50) folgt

$$\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}\alpha^\nu x^\nu}{\nu\cdot\nu!} = E(\alpha x)+\log x+\log\alpha+C,$$

so daß die vorhergehende Formel auch

$$\int_x^v \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}\,du = E(\alpha x)-E(\beta x)-\log\frac{\beta}{\alpha}+\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu-\alpha^\nu)v^\nu}{\nu\cdot\nu!}$$

geschrieben werden kann, und dieses in (98) eingetragen, ergibt

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u}-e^{-\beta u}}{u}E(\beta u)\,du = E(\beta x)\left[E(\alpha x)-E(\beta x)-\log\frac{\beta}{\alpha}\right]$$
$$+\int_x^\infty e^{-\beta v}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu-\alpha^\nu)v^{\nu-1}}{\nu\cdot\nu!}\,dv. \qquad (99)$$

Werden hier Integration und Summation vertauscht, so zeigt die durch Differentiation leicht zu bestätigende Formel

$$\int_x^\infty e^{-\beta v}v^{\nu-1}\,dv = \frac{(\nu-1)!\,e^{-\beta x}}{\beta^\nu}\sum_{n=0}^{\nu-1}\frac{(\beta x)^n}{n!}$$

daß, unter der Bedingung[1]) $\alpha<\beta$,

$$\int_x^\infty e^{-\beta v}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu-\alpha^\nu)v^{\nu-1}}{\nu\cdot\nu!}\,dv = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu-1}}{\nu^2}\left[1-\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^\nu\right]e^{-\beta x}\sum_{n=0}^{\nu-1}\frac{(\beta x)^n}{n!}. \qquad (100)$$

1) Diese Bedingung ergibt sich wie folgt: die Reihe unter dem Integralzeichen in (100) ist alternierend, so daß ihr Wert zwischen den Teilsummen gerader und ungerader Gliederzahl liegt. Das Integral liegt also zwischen den entsprechenden Teilsummen rechts, und wird folglich gleich der unendlichen Summe wenn diese konvergiert, was offenbar $\alpha<\beta$ erfordert.

Durch Umkehrung der Summationsfolge finden wir

$$\int_x^\infty e^{-\beta v} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1}(\beta^\nu - \alpha^\nu) v^{\nu-1}}{\nu\,!}\, dv = e^{-\beta x} \sum_{n=0}^{\infty} A_n (\beta x)^n , \tag{101}$$

wo

$$A_n = \frac{1}{n!} \sum_{\nu=n+1}^{\infty} \frac{(-1)^{\nu-1}}{\nu^2} \left[1 - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^\nu\right]. \tag{102}$$

Wird (101) in (99) eingetragen, und dazu die aus (96) für $\alpha = \beta$ folgende Gleichung

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\beta u} E(\beta u)}{u}\, du = \frac{1}{2} E(\beta x)^2$$

addiert, so erhalten wir endlich für $\alpha < \beta$

$$\int_x^\infty \frac{e^{-\alpha u} E(\beta u)}{u}\, du = E(\beta x)\left[E(\alpha x) - \frac{1}{2} E(\beta x) - \log \frac{\beta}{\alpha}\right] + e^{-\beta x} \sum_{n=0}^{\infty} A_n (\beta x)^n . \tag{103}$$

Wegen (102) konvergiert die Reihe in (103) für jedes x, und zwar schneller als die Exponentialreihe, so daß (103) zur numerischen Rechnung gut geeignet ist.

Aus (74) und (97) erhalten wir

$$\begin{aligned} Y_5(x) = \frac{1}{120 x^{10}} \int_0^x \frac{1}{(1+x)^6} \Bigg[&-\frac{1}{3} x^{11} + x^{12} + 14 x^{13} - \frac{10 x^{14}}{1+x} - 24 x^{14} e^{6x} E(6x) \\ &- \frac{80 x^{14}}{1+x} e^{4x} E(4x) - \frac{80 x^{14}(1-x)}{1+x} e^{8x} E(4x)^2 + 80 x^{14} e^{6x} \int_x^\infty \frac{e^{-2u} E(4u)}{u}\, du \Bigg] dx . \end{aligned} \tag{104}$$

Wir befolgen jetzt denselben Weg wie bei $Y_3(x)$ und schreiben

$$\begin{aligned} Y_5(x) = \frac{1}{120(1+x)^7} \Bigg\{ &f_1(x) + f_2(x) e^{4x} E(4x) + f_3(x) e^{8x} E(4x)^2 \\ &+ f_4(x) e^{6x} \left[\int_x^\infty \frac{e^{-2u} E(4u)}{u}\, du - \frac{3}{10} E(6x) \right] \Bigg\} . \end{aligned} \tag{105}$$

Genau wie bei $Y_3(x)$ ergeben sich aus (104) und (105) lineare Differentialgleichungen für die Funktionen f, welche durch die folgenden Potenzreihen

$$f_1(x) = \sum_{n=2}^{\infty} a_n x^n, \quad f_2(x) = \sum_{n=5}^{\infty} b_n x^n, \quad f_3(x) = \sum_{n=5}^{\infty} c_n x^n, \quad f_4(x) = \sum_{n=5}^{\infty} d_n x^n \tag{106}$$

zu lösen sind. Die aus jenen Differentialgleichungen entstehenden Rekursionsformeln sind

$$\begin{aligned} (n+10) d_n + (n+8) d_{n-1} + 6 d_{n-2} &= 80,\ n=5;\ 160,\ n=6; \\ &\quad 80,\ n=7;\ \ 0,\ n>7; \\ (n+10)(c_n + c_{n-1}) + 8 c_{n-2} &= -80,\ n=5;\ \ 0,\ n=6; \\ &\quad 80,\ n=7;\ \ 0,\ n>7; \\ (n+10) b_n + (n+6) b_{n-1} - 2c_n - 2c_{n-1} - d_n - d_{n-1} &= -80,\ n=5; \\ &= -80,\ n=6;\ \ 0,\ n>6; \\ (n+10) a_n + (n+2) a_{n-1} - c_n - c_{n-1} + \frac{3}{10}(d_n + d_{n-1}) & \\ = -\frac{1}{3},\ n=2;\ \ \frac{1}{3},\ n=3;\ \ \frac{47}{3},\ n=4;\ \ 19,\ n=5; & \\ = \quad 4,\ n=6;\ \ 0,\ n>6. & \end{aligned}$$

Der Raumersparnis halber wollen wir die hieraus berechneten Anfangskoeffizienten nicht hinschreiben. Die Reihen konvergieren schnell bis $x = \frac{1}{2}$; von da an wird, wie bei $Y_3(x)$, die Differentialgleichung (74a) numerisch integriert.

Für große Werte von x (etwa von $x = 2$ an), kann man sich auch der asymptotischen Entwicklungen der X_m und Y_m bedienen, wobei allerdings zur Erzielung hinreichender Genauigkeit eine sehr scharfe Abschätzung des Restgliedes nötig ist. Diese auf Kettenbruchentwicklung beruhende Abschätzung ist etwas umständlich und soll hier nicht weiter behandelt werden[1]).

§ 7. Numerische Tabellen zu § 6.

Tabelle I gibt die durch (72) definierte Funktion $\varphi(\xi)$ und dient mit den Gleichungen (70) und (71a) zur Verwandlung des aus der Debye-Hückelschen ersten Approximation berechneten Ionendurchmessers a_0 in den durch Berücksichtigung aller höheren Glieder bei verschwindend kleiner Konzentration sich ergebenden Durchmesser a.

Tabellen II bis IV dienen zur Berechnung der drei ersten Glieder in den Reihenentwicklungen im symmetrischen Fall von Potential, freier Energie und Aktivitätskoeffizienten. Das hierzu auch erforderliche $X_1(x) = \frac{1}{1+x}$ ist aus den üblichen Reziprokentabellen zu entnehmen. Zur bequemeren Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (34b) dient die Tabelle V. Der Verlauf der Funktionen ist in Fig. 1 veranschaulicht, wo der Ordinatenmaßstab für $-\frac{1}{1+x}$ links, für die zwei übrigen Funktionen rechts steht.

Tabelle I.

(Gleichung (72)).

ξ	$\varphi(\xi)$	ξ	$\varphi(\xi)$	ξ	$\varphi(\xi)$	ξ	$\varphi(\xi)$
0,10	— 4,21139	0,40	+ 0,17618	0,70	+ 0,57819	1,00	+ 0,91572
0,11	— 2,66055	0,41	+ 0,19242	0,71	+ 0,58999	1,01	+ 0,92658
0,12	— 1,85517	0,42	+ 0,20830	0,72	+ 0,60173	1,02	+ 0,93742
0,13	— 1,38346	0,43	+ 0,22386	0,73	+ 0,61342	1,03	+ 0,94824
0,14	— 1,08051	0,44	+ 0,23911	0,74	+ 0,62506	1,04	+ 0,95904
0,15	— 0,87154	0,45	+ 0,25410	0,75	+ 0,63665	1,05	+ 0,96983
0,16	— 0,71895	0,46	+ 0,26883	0,76	+ 0,64820	1,06	+ 0,98060
0,17	— 0,60227	0,47	+ 0,28333	0,77	+ 0,65971	1,07	+ 0,99136
0,18	— 0,50979	0,48	+ 0,29761	0,78	+ 0,67118	1,08	+ 1,00210
0,19	— 0,43410	0,49	+ 0,31170	0,79	+ 0,68260	1,09	+ 1,01283
0,20	— 0,37058	0,50	+ 0,32561	0,80	+ 0,69399	1,10	+ 1,02354
0,21	— 0,31612	0,51	+ 0,33933	0,81	+ 0,70535	1,11	+ 1,03424
0,22	— 0,26855	0,52	+ 0,35290	0,82	+ 0,71667	1,12	+ 1,04492
0,23	— 0,22643	0,53	+ 0,36631	0,83	+ 0,72795	1,13	+ 1,05560
0,24	— 0,18857	0,54	+ 0,37958	0,84	+ 0,73921	1,14	+ 1,06627
0,25	— 0,15417	0,55	+ 0,39272	0,85	+ 0,75043	1,15	+ 1,07692
0,26	— 0,12262	0,56	+ 0,40574	0,86	+ 0,76163	1,16	+ 1,08756
0,27	— 0,09341	0,57	+ 0,41864	0,87	+ 0,77279	1,17	+ 1,09819
0,28	— 0,06619	0,58	+ 0,43142	0 88	+ 0,78393	1,18	+ 1,10881
0,29	— 0,04065	0,59	+ 0,44411	0,89	+ 0,79504	1,19	+ 1,11942
0,30	— 0,01654	0,60	+ 0,45670	0,90	+ 0,80612	1,20	+ 1,13002
0,31	+ 0,00633	0,61	+ 0,46919	0,91	+ 0,81718	1,21	+ 1,14060
0,32	+ 0,02813	0,62	+ 0,48160	0,92	+ 0,82822	1,22	+ 1,15118
0,33	+ 0,04898	0,63	+ 0,49392	0,93	+ 0,83923	1,23	+ 1,16175
0,34	+ 0,06900	0,64	+ 0,50617	0,94	+ 0,85022	1,24	+ 1,17231
0,35	+ 0,08829	0,65	+ 0,51834	0,95	+ 0,86119	1,25	+ 1,18286
0,36	+ 0,10693	0,66	+ 0,53044	0,96	+ 0,87214	1,26	+ 1,19340
0,37	+ 0,12498	0,67	+ 0,54247	0,97	+ 0,88306	1,27	+ 1,20393
0,38	+ 0,14250	0,68	+ 0,55444	0,98	+ 0,89397	1,28	+ 1,21445
0,39	+ 0,15956	0,69	+ 0,56634	0,99	+ 0,90486	1,29	+ 1,22496
						1,30	+ 1,23547

1) Siehe eine demnächst in Annals of Math. erscheinende Arbeit von T. H. Gronwall.

Tabelle II.

$Y_1(x)$. (Gleichung (76)).

x	$Y_1(x)$	x	$Y_1(x)$	x	$Y_1(x)$	x	$Y_1(x)$
0,00	0,50000	0,55	0,36941	1,10	0,29592	1,65	0,24810
0,01	0,49669	0,56	0,36771	1,11	0,29487	1,66	0,24738
0,02	0,49343	0,57	0,36603	1,12	0,29383	1,67	0,24666
0,03	0,49022	0,58	0,36437	1,13	0,29280	1,68	0,24595
0,04	0,48705	0,59	0,36273	1,14	0,29178	1,69	0,24525
0,05	0,48393	0,60	0,36110	1,15	0,29076	1,70	0,24455
0,06	0,48086	0,61	0,35949	1,16	0,28975	1,71	0,24385
0,07	0,47783	0,62	0,35789	1,17	0,28875	1,72	0,24316
0,08	0,47484	0,63	0,35631	1,18	0,28776	1,73	0,24247
0,09	0,47189	0,64	0,35475	1,19	0,28677	1,74	0,24179
0,10	0,46898	0,65	0,35319	1,20	0,28579	1,75	0,24111
0,11	0,46611	0,66	0,35166	1,21	0,28482	1,76	0,24043
0,12	0,46329	0,67	0,35014	1,22	0,28386	1,77	0,23976
0,13	0,46050	0,68	0,34863	1,23	0,28290	1,78	0,23910
0,14	0,45774	0,69	0,34714	1,24	0,28195	1,79	0,23843
0,15	0,45502	0,70	0,34566	1,25	0,28100	1,80	0,23777
0,16	0,45234	0,71	0,34419	1,26	0,28007	1,81	0,23712
0,17	0,44970	0,72	0,34274	1,27	0,27914	1,82	0,23646
0,18	0,44709	0,73	0,34130	1,28	0,27821	1,83	0,23582
0,19	0,44451	0,74	0,33987	1,29	0,27730	1,84	0,23517
0,20	0,44196	0,75	0,33846	1,30	0,27639	1,85	0,23453
0,21	0,43945	0,76	0,33706	1,31	0,27548	1,86	0,23389
0,22	0,43697	0,77	0,33567	1,32	0,27458	1,87	0,23326
0,23	0,43451	0,78	0,33430	1,33	0,27369	1,88	0,23263
0,24	0,43209	0,79	0,33293	1,34	0,27281	1,89	0,23200
0,25	0,42970	0,80	0,33158	1,35	0,27193	1,90	0,23138
0,26	0,42734	0,81	0,33024	1,36	0,27105	1,91	0,23076
0,27	0,42501	0,82	0,32892	1,37	0,27018	1,92	0,23015
0,28	0,42270	0,83	0,32760	1,38	0,26932	1,93	0,22954
0,29	0,42043	0,84	0,32630	1,39	0,26847	1,94	0,22893
0,30	0,41817	0 85	0,32500	1,40	0,26762	1,95	0,22832
0,31	0,41595	0,86	0,32372	1,41	0,26677	1,96	0,22772
0,32	0,41375	0,87	0,32245	1,42	0,26594	1,97	0,22712
0,33	0,41158	0,88	0,32119	1,43	0,26510	1,98	0,22653
0,34	0,40943	0,89	0,31994	1,44	0,26428	1,99	0,22594
0,35	0,40731	0,90	0,31870	1,45	0,26345	2,00	0,22535
0,36	0,40521	0,91	0,31747	1,46	0,26264	2,10	0,21964
0,37	0,40314	0,92	0,31625	1,47	0,26183	2,20	0,21423
0,38	0,40108	0,93	0,31504	1,48	0,26102	2,30	0,20909
0,39	0,39905	0,94	0,31384	1,49	0,26022	2,40	0,20421
0,40	0,39705	0,95	0,31265	1,50	0,25943	2,50	0,19956
0,41	0,39506	0,96	0,31148	1,51	0,25864	2,60	0,19513
0,42	0,39310	0,97	0,31031	1,52	0,25785	2,70	0,19090
0,43	0,39116	0,98	0,30915	1,53	0,25707	2,80	0,18686
0,44	0,38924	0,99	0,30799	1,54	0,25630	2,90	0,18300
0,45	0,38734	1,00	0,30685	1,55	0,25553	3,00	0,17930
0,46	0,38546	1,01	0,30572	1,56	0,25476		
0,47	0,38360	1,02	0,30460	1,57	0,25400	3,50	0,16297
0,48	0,38176	1,03	0,30348	1,58	0,25325		
0,49	0,37994	1,04	0,30238	1,59	0,25250	4,00	0,14941
0,50	0,37814	1,05	0,30128	1,60	0,25175	4,50	0,13804
0,51	0,37636	1,06	0,30019	1,61	0,25101		
0,52	0,37459	0,07	0,29911	1,62	0,25028	5,00	0,12833
0,53	0,37285	1,08	0,29804	1,63	0,24955		
0,54	0,37112	1,09	0,29697	1,64	0,24882		

Tabelle III.

$10\ {}^3X_3(x)$ und $10\ {}^3Y_3(x)$. (Gleichungen (84) und (85)).

x	$10\ {}^3X_3(x)$	$10\ {}^3Y_3(x)$	x	$10\ {}^3X_3(x)$	$10\ {}^3Y_3(x)$
0,00	0,00000	0,00000	0,60	— 2,26680	— 0,37561
0,005	— 0,00381	— 0,00049	0,62	— 2,25515	— 0,37583
0,01	— 0,01423	— 0,00180	0,64	— 2,24133	— 0,37562
0,02	— 0,05077	— 0,00650	0,66	— 2,22561	— 0,37505
0,03	— 0,10335	— 0,01335	0,68	— 2,20819	— 0,37413
0,04	— 0,16764	— 0,02184			
0,05	— 0,24041	— 0,03155	0,70	— 2,18927	— 0,37290
0,06	— 0,31920	— 0,04219	0,72	— 2,16904	— 0,37139
0,07	— 0,40207	— 0,05350	0,74	— 2,14767	— 0,36962
0,08	— 0,48747	— 0,06529	0,76	— 2,12530	— 0,36761
0,09	— 0,57419	— 0,07739	0,78	— 2,10208	— 0,36539
0,10	— 0,66124	— 0,08966	0,80	— 2,07812	— 0,36298
0,11	— 0,74783	— 0,10200	0,82	— 2,05356	— 0,36040
0,12	— 0,83335	— 0,11433	0,84	— 2,02848	— 0,35767
0,13	— 0,91730	— 0,12655	0,86	— 2,00298	— 0,35481
0,14	— 0,99928	— 0,13862	0,88	— 1,97715	— 0,35183
0,15	— 1,07898	— 0,15048	0,90	— 1,95105	— 0,34874
0,16	— 1,15619	— 0,16209	0,92	— 1,92478	— 0,34555
0,17	— 1,23071	— 0,17342	0,94	— 1,89837	— 0,34228
0,18	— 1,30242	— 0,18445	0,96	— 1,87189	— 0,33894
0,19	— 1,37125	— 0,19516	0,98	— 1,84540	— 0,33554
0,20	— 1,43713	— 0,20553	1,00	— 1,81893	— 0,33209
0,21	— 1,50004	— 0,21555	1,05	— 1,75314	— 0,32330
0,22	— 1,55998	— 0,22522	1,10	— 1,68827	— 0,31435
0,23	— 1,61698	— 0,23453	1,15	— 1,62473	— 0,30534
0,24	— 1,67105	— 0,24347	1,20	— 1,56282	— 0,29635
0,25	— 1,72225	— 0,25205	1,25	— 1,50271	— 0,28742
0,26	— 1,77063	— 0,26027	1,30	— 1,44456	— 0,27861
0,27	— 1,81626	— 0,26813	1,35	— 1,38844	— 0,26996
0,28	— 1,85920	— 0,27564	1,40	— 1,33440	— 0,26149
0,29	— 1,89953	— 0,28280	1,45	— 1,28246	— 0,25322
0,30	— 1,93732	— 0,28962	1,50	— 1,23258	— 0,24516
0,31	— 1,97266	— 0,29611	1,55	— 1,18479	— 0,23733
0,32	— 2,00562	— 0,30227	1,60	— 1,13898	— 0,22973
0,33	— 2,03629	— 0,30811	1,65	— 1,09514	— 0,22237
0,34	— 2,06475	— 0,31364	1,70	— 1,05321	— 0,21524
0,35	— 2,09109	— 0,31887	1,75	— 1,01309	— 0,20835
0,36	— 2,11538	— 0,32381	1,80	— 0,97474	— 0,20170
0,37	— 2,13770	— 0,32846	1,85	— 0,93809	— 0,19527
0,38	— 2,15814	— 0,33284	1,90	— 0,90306	— 0,18907
0,39	— 2,17677	— 0,33695	1,95	— 0,86960	— 0,18309
0,40	— 2,19366	— 0,34080	2,00	— 0,83755	— 0,17732
0,42	— 2,22256	— 0,34775	2,10	— 0,77784	— 0,16650
0,44	— 2,24539	— 0,35377	2,20	— 0,72321	— 0,15633
0,46	— 2,26268	— 0,35893	2,30	— 0,67320	— 0,14693
0,48	— 2,27495	— 0,36328	2,40	— 0,62750	— 0,13820
0,50	— 2,28266	— 0,36689	2,50	— 0,58564	— 0,13010
0,52	— 2,28623	— 0,36981	2,60	— 0,54727	— 0,12258
0,54	— 2,28608	— 0,37209	2,70	— 0,51204	— 0,11560
0,56	— 2,28257	— 0,37379	2,80	— 0,47967	— 0,10912
0,58	— 2,27604	— 0,37495	2,90	— 0,44989	— 0,10309
			3,00	— 0,42238	— 0,09748

Tabelle IV.

$10\,{}^5X_5(x)$ und $10\,{}^5Y_5(x)$. (Gleichungen (97) und (104)).

x	$10\,{}^5X_5(x)$	$10\,{}^5Y_5(x)$	x	$10\,{}^5X_5(x)$	$10\,{}^5Y_5(x)$
0,00	0,00000	0,00000			
0,005	— 0,00659	— 0,00055	0,35	— 0,77954	— 0,09744
0,01	— 0,02532	— 0,00212	0,36	— 0,71394	— 0,09181
0,02	— 0,09200	— 0,00778	0,37	— 0,64820	— 0,08608
0,03	— 0,18776	— 0,01601	0,38	— 0,58260	— 0,08029
0,04	— 0,30240	— 0,02599	0,39	— 0,51735	— 0,07446
0,05	— 0,42778	— 0,03706	0,40	— 0,4527	— 0,0686
0,06	— 0,55741	— 0,04869	0,42	— 0,3256	— 0,0570
0,07	— 0,68629	— 0,06044	0,44	— 0,2027	— 0,0454
0,08	— 0,81060	— 0,07198	0,46	— 0,0848	— 0,0341
0,09	— 0,92752	— 0,08306	0,48	+ 0,0275	— 0,0231
0,10	— 1,03504	— 0,09347	0,50	+ 0,1336	— 0,0126
0,11	— 1,13179	— 0,10308	0,52	+ 0,2334	— 0,0024
0,12	— 1,21695	— 0,11180	0,54	+ 0,3265	+ 0,0072
0,13	— 1,29008	— 0,11956	0,56	+ 0,4130	+ 0,0164
0,14	— 1,35109	— 0,12633	0,58	+ 0,4930	+ 0,0250
0,15	— 1,40013	— 0,13210	0,60	+ 0,5666	+ 0,0331
0,16	— 1,43753	— 0,13688	0,62	+ 0,6338	+ 0,0407
0,17	— 1,46379	— 0,14070	0,64	+ 0,6951	+ 0,0478
0,18	— 1,47949	— 0,14358	0,66	+ 0,7505	+ 0,0543
0,19	— 1,48528	— 0,14557	0,68	+ 0,8004	+ 0,0604
0,20	— 1,48186	— 0,14671	0,70	+ 0,8451	+ 0,0659
0,21	— 1,46995	— 0,14706	0,72	+ 0,8847	+ 0,0710
0,22	— 1,45028	— 0,14667	0,74	+ 0,9197	+ 0,0756
0,23	— 1,42356	— 0,14559	0,76	+ 0,9503	+ 0,0798
0,24	— 1,39050	— 0,14388	0,78	+ 0,9768	+ 0,0836
0,25	— 1,35178	— 0,14159	0,80	+ 0,9994	+ 0,0870
0,26	— 1,30805	— 0,13877	0,82	+ 1,0186	+ 0,0901
0,27	— 1,25993	— 0,13548	0,84	+ 1,0344	+ 0,0928
0,28	— 1,20800	— 0,13176	0,86	+ 1,0472	+ 0,0952
0,29	— 1,15282	— 0,12766	0,88	+ 1,0572	+ 0,0972
0,30	— 1,09489	— 0,12323	0,90	+ 1,0645	+ 0,0990
0,31	— 1,03470	— 0,11850	0,92	+ 1,0694	+ 0,1006
0,32	— 0,97268	— 0,11353	0,94	+ 1,0722	+ 0,1018
0,33	— 0,90925	— 0,10833	0,96	+ 1,0730	+ 0,1029
0,34	— 0,84474	— 0,10296	0,98	+ 1,0720	+ 0,1037
			1,00	+ 1,0695	+ 0,1043

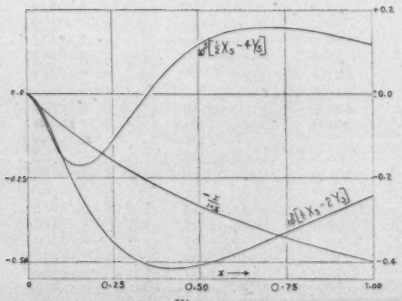


Fig. 1.

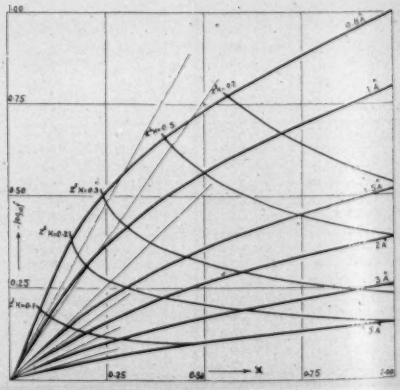


Fig. 2.

Tabelle V. $10^3\left[\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right]$ und $10^5\left[\frac{1}{2}X_5(x) - 4\,Y_3(x)\right]$.

x	$10^3\left[\frac{1}{2}X_3 - 2\,Y_3\right]$	$10^5\left[\frac{1}{2}X_5 - 4\,Y_5\right]$	x	$10^3\left[\frac{1}{2}X_3 - 2\,Y_3\right]$	$10^5\left[\frac{1}{2}X_5 - 4\,Y_5\right]$
0,00	0,00000	0,00000			
0,005	— 0,00092	— 0,00107	0,70	— 0,34883	+ 0,1589
0,01	— 0,00351	— 0,00416	0,72	— 0,34174	+ 0,1584
0,02	— 0,01239	— 0,01487	0,74	— 0,33459	+ 0,1574
0,03	— 0,02497	— 0,02985	0,75	— 0,33101	+ 0,1566
0,04	— 0,04014	— 0,04725	0,76	— 0,32743	+ 0,1558
0,05	— 0,05711	— 0,06564	0,78	— 0,32026	+ 0,1539
0,06	— 0,07522	— 0,08394	0,80	— 0,31313	+ 0,1516
0,07	— 0,09403	— 0,10138	0,82	— 0,30598	+ 0,1489
0,08	— 0,11316	— 0,11737	0,84	— 0,29890	+ 0,1461
0,09	— 0,13231	— 0,13153	0,85	— 0,29537	+ 0,1445
0,10	— 0,15130	— 0,14363	0,86	— 0,29187	+ 0,1429
0,11	— 0,16992	— 0,15356	0,88	— 0,28491	+ 0,1397
0,12	— 0,18802	— 0,16126	0,90	— 0,27805	+ 0,1361
0,13	— 0,20555	— 0,16680	0,92	— 0,27129	+ 0,1325
0,14	— 0,22240	— 0,17023	0,94	— 0,26462	+ 0,1288
0,15	— 0,23853	— 0,17166	0,95	— 0,26133	+ 0,1270
0,16	— 0,25391	— 0,17123	0,96	— 0,25807	+ 0,1251
0,17	— 0,26851	— 0,16910	0,98	— 0,25162	+ 0,1213
0,18	— 0,28231	— 0,16543	1,00	— 0,24529	+ 0,1176
0,19	— 0,29530	— 0,16037	1,05	— 0,22997	
0,20	— 0,30750	— 0,15409	1,10	— 0,21544	
0,21	— 0,31892	— 0,14674	1,15	— 0,20169	
0,22	— 0,32955	— 0,13847	1,20	— 0,18871	
0,23	— 0,33943	— 0,12942	1,25	— 0,17652	
0,24	— 0,34859	— 0,11973	1,30	— 0,16506	
0,25	— 0,35703	— 0,10953	1,35	— 0,15430	
0,26	— 0,36478	— 0,09895	1,40	— 0,14422	
0,27	— 0,37187	— 0,08804	1,45	— 0,13479	
0,28	— 0,37832	— 0,07696	1,50	— 0,12596	
0,29	— 0,38416	— 0,06577	1,55	— 0,11774	
0,30	— 0,38942	— 0,05453	1,60	— 0,11003	
0,31	— 0,39411	— 0,04335	1,65	— 0,10283	
0,32	— 0,39827	— 0,03222	1,70	— 0,09613	
0,33	— 0,40193	— 0,02131	1,75	— 0,08985	
0,34	— 0,40510	— 0,01053	1,80	— 0,08397	
0,35	— 0,40780	— 0,00001	1,85	— 0,07851	
0,36	— 0,41007	+ 0,01027	1,90	— 0,07339	
0,37	— 0,41193	+ 0,02022	1,95	— 0,06862	
0,38	— 0,41339	+ 0,02986	2,00	— 0,06414	
0,39	— 0,41448	+ 0,03917	2,10	— 0,05592	
0,40	— 0,41525	+ 0,0481	2,20	— 0,04895	
0,42	— 0,41578	+ 0,0650	2,30	— 0,04274	
0,44	— 0,41515	+ 0,0803	2,40	— 0,03735	
0,45	— 0,41446		2,50	— 0,03262	
0,46	— 0,41348	+ 0,0941	2,60	— 0,02848	
0,48	— 0,41092	+ 0,1063	2,80	— 0,02160	
0,50	— 0,40755	+ 0,1171	3,00	— 0,01623	
0,52	— 0,40350	+ 0,1264			
0,54	— 0,39886	+ 0,1343			
0,55	— 0,39683	+ 0,1378			
0,56	— 0,39370	+ 0,1410			
0,58	— 0,38812	+ 0,1464			
0,60	— 0,38218	+ 0,1507			
0,62	— 0,37591	+ 0,1540			
0,64	— 0,36943	+ 0,1565			
0,65	— 0,36606	+ 0,1573			
0,66	— 0,36270	+ 0,1580			
0,68	— 0,35583	+ 0,1588			

§ 8. Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten.

Um diesen Paragraphen von dem theoretischen Teil möglichst unabhängig lesbar zu machen, wiederholen wir zunächst die hier zu gebrauchenden Bezeichnungen. Es sei eine Lösung eines $(z, -z)$-wertigen Salzes (wie KCl mit $z = 1$ oder $ZnSO_4$ mit $z = 2$) vorgelegt von der Konzentration c Mol per Liter; ferner seien D die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels (für Wasser bei t Grad Celsius $D = 88{,}23 - 0{,}4044\,t + 0{,}00135\,t^2$ nach Drude[1]), $T = 273{,}1 + t$ die absolute Temperatur, $N = 6{,}061 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl, $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$ die Boltzmannsche Konstante, $\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ das elektrische Elementarquantum, und a der für beide Ionensorten als gleich angenommene Ionendurchmesser in Zentimeter. Dann läßt sich zufolge (73), (74) und (75) der Ausdruck (34 b) für den natürlichen Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f des Salzes schreiben:

$$\log f = -\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{x}{1+x} + \sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa}\right)^{2m+1}\left|\frac{1}{2}X_{2m-1}(x) - 2m\,Y_{2m+1}(x)\right|,$$

wo

$$x = \varkappa a,$$

und zufolge (5) und (33)

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi N\varepsilon^2 z^2 c}{10^3 kTD}.$$

Für wäßrige Lösungen bei 25^0 werden diese drei Formeln, indem wir die unendliche Reihe in dem Ausdruck für $\log f$ bei dem zweiten Gliede abbrechen, und von dem natürlichen zum Briggsschen Logarithmus übergehen:

$$-\log_{10} f = 1{,}53636\,\frac{z^2}{10^8 a}\cdot\frac{x}{1+x} - 0{,}15382\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3\cdot 10^3\left|\frac{1}{2}X_3(x) - 2\,Y_3(x)\right| - 0{,}07700\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5\cdot 10^5\left|\frac{1}{2}X_5(x) - 4\,Y_5(x)\right|, \tag{107}$$

$$x = 10^{-8}\varkappa\cdot 10^8 a, \tag{108}$$

$$10^{-8}\varkappa = 0{,}3283\,z\sqrt{c}. \tag{109}$$

Das erste Glied rechts in (107) ist die wohlbekannte Debyesche Approximation, und die in den weiteren zwei Gliedern auftretenden Funktionen von x sind aus Tabelle V des vorangehenden Paragraphen zu entnehmen. Von der in § 6 entwickelten mathematischen Form dieser Funktionen brauchen wir hier nichts zu wissen.

Es geht aus (107) hervor, daß $-\log_{10} f$ eine Funktion der zwei Veränderlichen x und $\frac{10^8 a}{z^2}$ ist. Um diesen Sachverhalt graphisch darzustellen, tragen wir, für gegebene runde Werte von $\frac{10^8 a}{z^2}$, $-\log_{10} f$ als Funktion von x auf. Die so erhaltenen Kurven nennen wir die f-Kurven; einige von ihnen sind in Fig. 2 dargestellt. Schreibt man (108) in der Form

$$x = 10^{-8}\varkappa z^2\cdot\frac{10^8 a}{z^2},$$

so bestimmt diese Gleichung, bei festgehaltenem $10^{-8}\varkappa z^2$, auf jeder der zu den verschiedenen Werten von $\frac{10^8 a}{z^2}$ gehörigen f-Kurven einen Punkt, und diese Punkte werden durch eine Kurve verbunden, welche wir als die zu dem vorgegebenen Wert von $10^{-8}\varkappa z^2$ gehörige Kappakurve bezeichnen. Verschiedene dieser Kappakurven sind in Fig. 2 eingezeichnet. Wegen (109) ist

$$10^{-8}\varkappa z^2 = 0{,}3283\,z^3\sqrt{c}; \tag{110}$$

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **59**, 61, 1896. Seit dem Erscheinen der Drudeschen Arbeit sind verschiedene experimentelle Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante des Wassers ausgeführt worden, die aber untereinander und mit der Drudeschen Formel nicht allzu genau übereinstimmen. Unter diesen Umständen schien es uns am besten, an dem zu Rechnungen nach den Debye-Hückelschen Formeln allgemein üblichen Drudeschen Ausdruck festzuhalten.

schreitet man daher bei gegebener Valenz und Konzentration an der durch (110) bestimmten Kappakurve entlang, so kann man mittels der f-Kurven bei gegebenem $\frac{a}{z^2}$ den Wert von $-\log_{10} f$, sowie umgekehrt bei gegebenem $-\log_{10} f$ den zugehörigen Wert von a ohne jede Rechnung ablesen[1]). Die zweite Anwendungsart ist die wichtigere, denn liest man bei verschiedenen Konzentrationen die zu den experimentellen Aktivitätskoeffizienten gehörigen Werte von $\frac{a}{z^2}$ ab, so müssen diese, falls unsere Theorie richtig ist, konstant sein (selbstverständlich innerhalb der durch die experimentelle Fehlergrenze von $-\log_{10} f$ bedingten, aus dem Diagramm gleichfalls abzulesenden Fehlergrenze der $\frac{a}{z^2}$). Oberhalb einer Konzentration von etwa 0,01 Mol per Liter (unter Umständen liegt diese Grenze höher, bis 0,1 Mol) zeigen die derart bestimmten $\frac{a}{z^2}$ einen deutlichen Gang mit der Konzentration, was darauf hinweist, daß hier andere Umstände hinzutreten müssen, wie Veränderlichkeit von D mit der Konzentration, Bildung komplexer Ionen usw.[2]).

Aus Tabelle V ist ersichtlich, daß für genügend kleine Konzentrationen die zwei letzten Glieder in (107) positiv sind, so daß $-\log_{10} f$ für diese Konzentrationen größer als die Debyesche Approximation ist, und die prozentuale Abweichung von dieser ist um so größer, je kleiner $\frac{a}{z^2}$ ist. Wird dagegen $\frac{a}{z^2}$ groß, sagen wir $10^8 \frac{a}{z^2} > 5$, so wird die Abweichung von der Debyeschen Approximation so klein, daß sie vernachlässigt werden kann. Wie in § 5 bewiesen wurde, sind für kleine x-Werte alle Glieder in (107) mit Ausnahme des ersten klein von der Größenordnung x^2, so daß die Tangente einer f-Kurve für $x = 0$ mit der Nullpunktstangente der Debyeschen Approximation zusammenfällt und eine Steigung von $1{,}53636 \frac{z^2}{10^8 a}$ hat. Aus der Betrachtung des Vorzeichens des Koeffizienten von x^2 in (69) ist leicht zu beweisen, daß für genügend kleine $\frac{a}{z^2}$ die f-Kurven einen Wendepunkt in der Nähe von $x = 0$ besitzen. Wenn $\frac{a}{z^2}$ wächst, rückt der Wendepunkt immer weiter nach links, bis er für $\frac{10^8 a}{z^2} = 2{,}18$ mit dem Koordinatenanfangspunkt zusammenfällt[3]). Ist also $\frac{a}{z^2}$ genügend klein, so wird wegen des Vorhandenseins des Wendepunktes die f-Kurve in der Nähe von $x = 0$ sehr flach, und man kann die den Konzentrationen von 0,001 Mol bis 0,01 Mol per Liter entsprechenden Punkte der f-Kurve annähernd durch eine Gerade verbinden, die dann offenbar eine größere Steigung als die Nullpunktstangente besitzt. Diese Konstruktion haben mehrere Autoren mit ihren experimentellen Daten ausgeführt, und die so erhaltene Gerade fälschlich für die Nullpunktstangente gehalten, woraus dann unberechtigterweise der Schluß gezogen wurde, daß die Steigung der Nullpunktstangente der experimentellen f-Kurve größer sei, als durch die Debye-Hückelsche Theorie gefordert wird.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen gehen wir dazu über, die Formel (107) an experimentellen Daten zu prüfen, und wählen hierzu die sehr genauen Experimente von Bray[4]), der die elektromotorische Kraft der Zelle

$$Hg\,Zn \mid Zn\,SO_4 \mid Pb\,SO_4 \mid Pb\,Hg$$

bei 25° gemessen hat. Die elektromotorische Kraft E in Millivolt ist dann, weil Zn zweiwertig ist,

$$E = E_0 - 59{,}15 \log_{10} c f, \tag{111}$$

wo c die Konzentration von $Zn\,SO_4$ und E_0 eine durch Extrapolation bestimmte Konstante ist.

1) Hierzu muß allerdings das Netz der f- und Kappakurven in ganz großem Maßstabe auf Millimeterpapier gezeichnet werden. Wir benutzten bis $x = 0{,}2$ einen Maßstab von 1 cm = 0,004 Einheiten in x und 0,005 in $-\log_{10} f$ und weiter bis $x = 1{,}0$, 1 cm = 0,02 in x und 0,01 in $-\log_{10} f$.

2) Vgl. hierzu die Betrachtungen über den Gültigkeitsbereich der Debyeschen Gleichung (1) bei R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 861, 1925, insbesondere S. 868 und 883 ff.

3) Wird $\frac{10^8 a}{z^2} > 2{,}18$, so wird der x-Wert des Wendepunktes negativ, so daß dieser keine physikalische Bedeutung hat.

4) U. B. Bray, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 2372, 1927.

Tabelle VI.

$ZnSO_4$, Bray[1]).

Nr.	Mol $ZnSO_4$ per 1000 g H_2O	$E + 59{,}15 \log_{10} c$ beob.	$E_0 = 413{,}02$		$E_0 = 412{,}36$	
			$10^8 a_0$ (Debye)	$10^8 a$ (Gl. 107)	$10^8 a_0$ (Debye)	$10^8 a$ (Gl. 107)
1	0,0006580	419,24	— 1,00	6,0	— 6,72	4,08
2	0,0006699	419,49	— 2,73	5,0	— 8,04	3,92
3	0,0006866	419,60	— 2,91	5,0	— 8,08	3,88
4	0,0007016	419,49	— 1,39	5,3	— 6,72	4,08
5	0,001505	422,83	— 2,23	4,52	— 4,60	4,00
6	0,001648	423,21	— 1,89	4,56	— 4,12	4,04
7	0,003322	427,13	— 0,88	4,32	— 2,04	4,04
8	0,005064	429,96	— 0,03	4,28	— 0,80	4,16
9	0,006096	434,47	+ 0,96	4,20	+ 0,44	3,96

In dieser Tabelle gibt die zweite Reihe die Gewichtskonzentration m in Mol per 1000 g Wasser (bei den hier vorkommenden kleinen Konzentrationen kann unbedenklich $c = m$ gesetzt werden) und die dritte Reihe den beobachteten Wert von E in Millivolt, um $59{,}15 \log_{10} c$ vermehrt. Die Überschrift $E_0 = 413{,}02$ der vierten und fünften Reihe stellt den von Bray durch Extrapolation gewonnenen Wert von E_0 dar. Die vierte Reihe enthält für die einzelnen Konzentrationen den mittels des aus (111) sich ergebenden experimentellen Aktivitätskoeffizienten

$$-\log_{10} f(\text{beob.}) = \frac{E(\text{beob.}) - E_0}{59{,}15} + \log_{10} c \qquad (112)$$

aus der Debyeschen Approximation

$$-\log_{10} f = 1{,}53636 \frac{z^2}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1+x}$$

$$= 1{,}53636 z^2 \cdot \frac{10^{-8}\varkappa}{1 + 10^{-8}\varkappa \cdot 10^8 a_0}$$

errechneten Wert von $10^8 a_0$. Die fünfte Reihe gibt entsprechend den mittels (112) aus der Gleichung (107), unter Zuhilfenahme der vorhin beschriebenen Tafel der f- und Kappakurven, errechneten Wert von $10^8 a$. Wie man sieht, ist der aus der Debyeschen Approximation sich ergebende Ionendurchmesser a_0 oft negativ und schwankt stark mit der Konzentration. Der Ionendurchmesser a in der fünften Reihe, welcher der Gleichung (107) entspricht, ist zwar immer positiv, wie er sein soll, aber ist noch bei weitem nicht konstant. Dieses schreiben wir der Ungenauigkeit der Brayschen Extrapolation von E_0 zu. Nehmen wir nämlich statt dessen $E_0 = 412{,}36$ (wie wir zu diesem Werte gelangt sind, soll unten erörtert werden) und wiederholen die Berechnung von a_0 und a, so zeigt die letzte Reihe von Tabelle VI, daß $10^8 a$ für alle neun Konzentrationen von dem Werte 4,00 nur wenig abweicht. Daß diese Abweichungen innerhalb der durch die Beobachtungsfehler bedingten Schranken liegen, wird sich deutlich aus Tabelle VII unten ergeben. Wir möchten hier aber gleich hervorheben, daß Bray noch zwölf weitere Bestimmungen von E gibt, welche von $m = 0{,}01712$ bis 3,419 reichen, und wird für diese die Rechnung der letzten Reihe in Tabelle VI weitergeführt, so kommen Werte von $10^8 a$ heraus, welche von 3,84 bis auf etwa 3,0 heruntergehen. Bei $m = 0{,}01712$ wird aber $x = 0{,}34$ (mit $10^8 a = 4{,}00$), und dieses x ist so groß, daß jene Konzentration im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie schon als ziemlich hoch bezeichnet werden muß, und es treten hier, wie schon oben bemerkt wurde, neue Komplikationen auf, wie Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Konzentration usw.

Es bleibt noch zu zeigen, wie der Wert $E_0 = 412{,}36$ Millivolt erhalten wurde. Ein theoretisch richtiges Verfahren zur Extrapolation von E_0 ist folgendes: wie in § 5 bewiesen wurde, gibt (107) für kleine Konzentrationen, bis auf einen Fehler von der Größenordnung von x^2, $-\log_{10} f = 1{,}53636 \frac{z^2}{10^8 a} x$. Setzt man dieses in (111) ein, so kommt unter Benutzung von (108) und (109)

$$E + 59{,}15 \log_{10} c = E_0 + 238{,}68 \sqrt{c} + \cdots,$$

wo die nicht ausgeschriebenen Glieder rechts von der Größenordnung von c sind. Trägt man demnach $E + 59{,}15 \log_{10} c$ als Funktion von $\sqrt{c}$ auf, so muß die Extrapolation derart vorgenommen

1) Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 2372, 1927.

werden, daß die Kurve die Ordinatenachse in dem gesuchten Punkte E_0 mit einer Tangentensteigung von 238,68 trifft. In der praktischen Ausführung ist aber dieses Verfahren sehr ungenau, weil es den bei den kleinsten Konzentrationen gemessenen E-Werten, die ja wahrscheinlich mit den größten experimentellen Fehlern behaftet sind, ein zu hohes Gewicht beilegt. Ein Verfahren, das von diesem Einwande nicht betroffen wird, ist aber das folgende: Man nehme einen Wert von a an, berechne $-\log_{10} f$ nach (107) und rechne dann nach (111)

$$E_0 = E\,(\text{beob.}) + 59{,}15\,(\log_{10} c\,(\text{beob.}) + \log_{10} f\,(\text{ber.}))$$

für die gegebenen Konzentrationen aus. Man wiederhole diese Rechnung mit verschiedenen Werten von a, bis sich E_0 als innerhalb der Beobachtungsfehler konstant ergibt. Diese Rechnung ist für die Daten der Tabelle VI mit $10^8 a = 3{,}2$, 4,0 und 4,8 in Tabelle VII wiedergegeben, wobei der bequemeren Vergleichung halber jedes E_0 als Mittelwert der neun berechneten Werte plus Abweichung vom Mittel geschrieben wurde.

Tabelle VII.

Zur Extrapolation von E_0 in Tabelle VI.

Nr.	E_0 berechnet		
	$10^8 a = 3{,}2$	$10^8 a = 4{,}0$	$10^8 a = 4{,}8$
1	410,26 + 1,02	412,36 − 0,10	413,43 − 0,07
2	410,26 + 1,22	412,36 + 0,08	413,43 − 0,48
3	410,26 + 1,21	412,36 + 0,11	413,43 − 0,43
4	410,26 + 1,04	412,36 − 0,08	413,43 − 0,61
5	410,26 + 0,33	412,36 + 0,01	413,43 − 0,14
6	410,26 + 0,08	412,36 − 0,07	413,43 − 0,16
7	410,26 − 0,91	412,36 − 0,04	413,43 + 0,39
8	410,26 − 1,68	412,36 − 0,08	413,43 + 0,68
9	410,26 − 2,33	412,36 + 0,18	413,43 + 1,41

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, daß bei $10^8 a = 4{,}0$ die Abweichungen des E_0 vom Mittelwert 412,36 alle, mit etwaiger Ausnahme von Nr. 9, innerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Bestimmung von E liegen. Es ist demnach 412,36 ein annehmbarer Wert von E_0, und dieses Extrapolationsverfahren dürfte bei allen ähnlichen Messungen dem zuerst beschriebenen durchaus vorzuziehen sein.

Wir gehen jetzt zu dem Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels über, und nehmen dabei wie oben bei dem Aktivitätskoeffizienten des Salzes an, daß die Dielektrizitätskonstante von der Konzentration unabhängig ist. Spezialisieren wir Gl. (31) auf den Fall eines symmetrischen Salzes mit gleichen Ionendurchmessern, so kommt zufolge (73), (74), (75) und (76)

$$\log f_0 = 10^{-3}\frac{\dot{c}\,V}{\dot{c}\,n_0}\cdot 2c\left\{\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa}\left[\frac{1}{x}-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{1+x}-\frac{1}{x^2}\log(1+x)\right]\right.$$
$$\left.-\sum_{m=1}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon^2 z^2}{kTDa}\right)^{2m+1}\left[\frac{1}{2}X_{2m+1}(x)-(2m+1)\,Y_{2m+1}(x)\right]\right\}.$$

Bei der theoretischen Behandlung der Gefrierpunktserniedrigung kommt es aber nur auf dem von Debye und Hückel[1]) mit Θ bezeichneten Unterschied zwischen Eins und dem osmotischen Koeffizienten an, und zwar ist

$$\Theta = \frac{\log f_0}{10^{-3}\dfrac{\dot{c}\,V}{\dot{c}\,n_0}\cdot 2c}.$$

Aus der vorangehenden Formel folgt, wenn die auf 0^0 sich beziehenden Zahlenwerte von T und D eingetragen und die unendliche Reihe mit dem zweiten Gliede abgebrochen wird,

$$\Theta = 3{,}44716\,\frac{z^2}{10^8 a}\left[\frac{2}{x}-\frac{1}{1+x}-\frac{2}{x^2}\log(1+x)\right]$$
$$-\,0{,}16384\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^3\cdot 10^3\,[X_3(x)-6\,Y_3(x)] \qquad (113)$$
$$-\,0{,}07790\left(\frac{z^2}{10^8 a}\right)^5\cdot 10^5\,[X_5(x)-10\,Y_5(x)].$$

1) l. c.[1]), Gl. (46[1]).

Gleichung (108) bleibt selbstverständlich bestehen, während (109) bei 0^0 durch

$$10^{-8}\varkappa = 0{,}3241\, z\sqrt{c} \tag{114}$$

zu ersetzen ist. In der Debyeschen Approximation tritt in (113) nur das erste Glied rechts auf, und wenn der zugehörige Ionendurchmesser wie vorher mit a_0 bezeichnet wird, so läßt sich wegen $x = 10^{-8}\varkappa \cdot 10^8 a_0$ die Debyesche Formel für Θ in der Form

$$\Theta = 3{,}44716 \cdot 10^{-8}\varkappa \left| \frac{2}{x^2} - \frac{1}{x(1+x)} - \frac{2}{x^3}\log(1+x) \right| \tag{113a}$$

schreiben. Die Klammer rechts ist in der Debye-Hückelschen Bezeichnungsweise[1]) gleich $\frac{1}{3}\sigma(x)$.

In den Tabellen VIII bis XI haben wir eine Reihe von Gefrierpunktsbeobachtungen zusammengestellt, bei welchen die Debyesche Approximation für den Ionendurchmesser Werte ergibt, welche mit der Konzentration stark veränderlich und oft negativ sind. Die erste Reihe der Tabellen gibt die Gewichtskonzentration m in Mol per 1000 g Wasser, und die zweite Reihe die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung $\Delta_{\text{beob.}}$. Aus dieser wird das zugehörige $\Theta_{\text{beob.}}$ in bekannter Weise berechnet, in (113a) eingetragen und diese Gleichung nach x aufgelöst, woraus sich mittels $10^8 a_0 = \frac{x}{10^{-8}\varkappa}$ der Ionendurchmesser a_0 in Debyescher Annäherung ergibt (dritte Reihe der Tabellen). Die vierte Reihe enthält das Resultat $10^8 a$ der entsprechenden Rechnung unter Anwendung von Gl. (113) anstatt (113a). Die recht starke Veränderlichkeit von $10^8 a$ mit der Konzentration ist wohl auf Experimentalfehler in $\Delta_{\text{beob.}}$ zurückzuführen, denn nehmen wir einen plausiblen Wert von $10^8 a$ an (derselbe ist jedesmal in der Überschrift der Tabelle angegeben), berechnen mit diesem nach (113) ein $\Theta_{\text{ber.}}$ und darauf das zugehörige $\Delta_{\text{ber.}}$, so zeigt die letzte Reihe der Tabellen, daß der Unterschied $\Delta_{\text{beob.}} - \Delta_{\text{ber.}}$ fast überall innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler in $\Delta_{\text{beob.}}$ liegt. Die Beobachtungen bei höheren Konzentrationen, bei welchen aus den mehrmals erwähnten Gründen Übereinstimmung mit der Theorie nicht zu erwarten ist, sind in den Tabellen nicht aufgeführt worden.

Tabelle VIII.

$NaIO_3$, Hall und Harkins[2]). $10^8 a = 1{,}25$.

m	Δ beob.	$10^8 a_0$ Debye	$10^8 a$ Gl. (113)	$\Delta_{\text{beob.}} - \Delta_{\text{ber.}}$ mit $10^8 a = 1{,}25$
0,00212	0,00770	— 11,70	0,7	— 0,00004
0,00499	0,01785	— 9,08	0,7	— 0,00018
0,00929	0,03310	— 2,74	0,98	— 0,00011
0,01502	0,05300	— 1,59	1,09	— 0,00006
0,02868	0,0997	— 0,29	1,32	+ 0,0001
0,06329	0,2129	— 0,08	1,25	± 0,0000
0,1010	0,3317	+ 0,13	1,23	+ 0,0002

Tabelle IX.

KNO_3, Adams[3]). $10^8 a = 1{,}40$.

m	Δ beob.	$10^8 a_0$ Debye	$10^8 a$ Gl. (113)	$\Delta_{\text{beob.}} - \Delta_{\text{ber.}}$ mit $10^8 a = 1{,}40$
0,00443	0,0161	+ 0,54	1,87	± 0,0000
0,01565	0,0558	+ 2,10	2,70	+ 0,0003
0,03874	0,1343	+ 0,91	1,70	+ 0,0007
0,05766	0,1960	+ 0,41	1,43	+ 0,0001
0,12270	0,4017	+ 0,56	1,37	— 0,0002

1) l. c.[1]), Gl. (33).
2) Hall und Harkins, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 2658, 1916.
3) L. H. Adams, Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 492, 1915.

Tabelle X.

$ZnSO_4$, Hausrath[1]). $10^8 a = 3{,}60$.

m	Λ beob.	$10^8 a_0$ Debye	$10^8 a_0$ Gl. (113)	Λ beob. — Λ ber. mit $10^8 a = 3{,}60$
0,0003988	0,001387	— 3,60	4,68	+ 0,00001
0,001081	0,003500	— 7,83	3,34	— 0,00003
0,005160	0,01499	— 2,46	3,78	+ 0,00004
0,01391	0,03701	+ 1,99	3,50	— 0,00016

Tabelle XI.

$MgSO_4$, Hall und Harkins[2]). $10^8 a = 3{,}70$.

m	Λ beob.	$10^8 a_0$ Debye	$10^8 a$ Gl. (113)	Λ beob. — Λ ber. mit $10^8 a = 3{,}70$
0,003201	0,01000	+ 1,10	4,60	+ 0,0002
0,00535	0,01595	+ 1,42	4,18	+ 0,0003
0,00746	0,02165	+ 2,04	4,12	+ 0,0005
0,01310	0,03615	+ 2,77	3,92	+ 0,0005
0,02668	0,06730	+ 2,98	3,70	+ 0,0000

In einer demnächst in Journ. Am. Chem. Soc. erscheinenden Arbeit werden wir weiteres Beobachtungsmaterial durchrechnen, sowie auch ein Verfahren, mit den zugehörigen Zahlentabellen, angeben, welches die Ausführung der in diesem Paragraphen beschriebenen Rechnungen ganz bedeutend erleichtert. In einer Fortsetzung der vorliegenden Arbeit werden wir die Anwendung der Theorie auf unsymmetrische Salze wie K_2SO_4 und $BaCl_2$ erläutern und insbesondere eine Anzahl von experimentellen Bestimmungen von Löslichkeitsbeeinflussung durchrechnen. Hierzu ist nötig, Tabellen von einigen weiteren den X_m und Y_m ähnlichen Funktionen zu berechnen, welche in den Formeln des symmetrischen Falles alle mit einem Koeffizienten gleich Null multipliziert auftreten.

Zusammenfassung.

1. Für die Poissonsche Gleichung, welche der Debye-Hückelschen Theorie zugrunde liegt und das elektrostatische Potential ψ eines Ions bestimmt, wird ein analytisches Integrationsverfahren entwickelt, welches den vollständigen statistischen Ausdruck der elektrischen Dichte als Funktion von ψ berücksichtigt anstatt, wie die Debye-Hückelsche Näherungsrechnung, die Dichte durch ihr erstes, in ψ lineare Glied zu ersetzen.

2. Die freie Energie sowie die Aktivitätskoeffizienten werden hieraus in der Form von unendlichen Reihen erhalten, welche nach Potenzen von $\frac{1}{D}$ fortschreiten, wo D die Dielektrizitätskonstante ist.

3. Im Falle sehr kleiner Konzentrationen ergeben sich hieraus asymptotische Ausdrücke, aus welchen hervorgeht, daß das Debyesche Grenzgesetz nicht nur bei Zugrundelegung der Debyeschen Approximation sondern ganz allgemein gilt.

4. Für den symmetrischen Fall (Ionen von paarweise gleicher Valenz) werden die in den Koeffizienten der unter 2. erwähnten Reihen bis zu den Gliedern in $\frac{1}{D^5}$ einschließlich auftretenden Funktionen analytisch untersucht und ihre Zahlenwerte in Tabellenform dargestellt.

5. Unsere Formeln werden mit den Versuchsergebnissen verglichen, wobei sich selbst in den Fällen von kleinen Ionendurchmessern, wo die Debyesche Annäherung versagt, eine sehr gute Übereinstimmung ergibt.

1) Hausrath, Ann. d. Phys. **9**, 546, 1902.
2) Hall und Harkins, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 2672, 1916.

Mitteilung Nr. 567 der Chemischen Laboratorien, Columbia University, New York, N. Y.
(Eingegangen 5. April 1928.)

Die „Axialität" der Lichtemission und verwandte Fragen.

Von R. v. Hirsch und R. Döpel.

Im vorigen Jahre ist unter dem Titel „Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur" eine Broschüre von J. Stark erschienen, deren experimentelle Teile auf Versuchen beruhen, die wir zu dritt gemeinsam angestellt hatten. Wie in der Vorrede jener Schrift betont, ist hieraus eine Veröffentlichung unter dem Namen J. Stark allein geworden, weil wir uns über eine allen Teilen genehme Darstellung der Ergebnisse nicht haben einigen können; wir beide glaubten in einer Reihe wesentlicher Punkte die Sicherheit und Genauigkeit der Versuche erheblich geringer einschätzen zu müssen und konnten uns deshalb die daraus gezogenen Schlüsse nicht in vollem Umfang zu eigen machen.

Inzwischen haben wir über dieselben Fragen, die uns ja schon früher beschäftigt hatten[1]), weitergearbeitet und dabei Gelegenheit gehabt, das Beobachtungsmaterial so zu vermehren und zu verbessern, daß wir unsere früheren Zweifel nicht nur bestätigt fanden, sondern eine Reihe nachweisbarer Fehlerquellen aufdeckten, welche die Ergebnisse wesentlich beeinflussen. Diese Arbeit ist nicht abgeschlossen und bedarf zu ihrer Durchführung noch erheblicher Zeit; wir halten es deshalb für angezeigt, einige Punkte schon jetzt vorwegzunehmen. Hierbei wird sich auch die Gelegenheit ergeben, auf die einschlägigen Arbeiten von E. Rupp einzugehen.

Der Einteilung der Starkschen Schrift folgend besprechen wir zuerst die Abklingversuche.

1. Hier hat Herr Stark aus dem Verlauf der Schwärzungskurven weitgehende Schlüsse gezogen, die geeignet wären, unsere Vorstellung über den elementaren Strahlungsvorgang wesentlich zu beeinflussen[1]). Sie beruhen auf dem ungleichmäßigem Verlauf des Intensitätsabfalls, der in der Nähe des Schlitzendes[2]) ein deutlich steileres Stück enthält, wie in Fig. 1 sichtbar ist. Diese Figur entstammt der ersten noch mit dem Münchener Photometer vorgenommenen Registrierung der Aufnahme Nr. 388b und stimmt mit der okularen Messung des Herrn Stark (Fig. 7 der Broschüre) ebenso wie mit der Hamburger Registrierung (Axialität Taf. V) wesentlich überein. Die Stelle des steileren Abfalls liegt am Ende des Schlitzes, dessen genaue Lage allerdings schwer festzustellen ist. Hierzu bemerkt

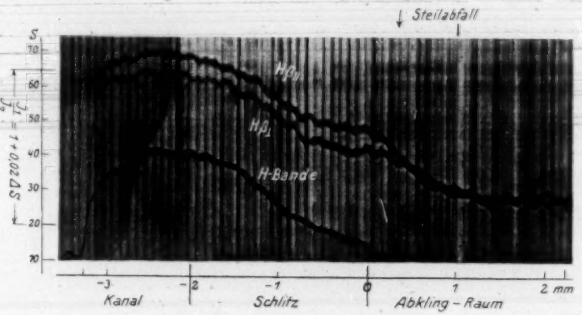


Fig. 1.

Herr Stark (S. 72): „Da die Achse des Objektivs, welches die Kanalstrahllamelle in die Spaltebene des Spektrographen abbildete, nicht genau parallel der Lamelle war, zeigte das spektrographische Lamellenbild an der Grenze von Schlitz und Abklingraum eine kleine Stufe an seinen Rändern; diese ist auch bei H_β in der Fig. 12 auf Taf. I sichtbar." Wir haben nun bei späterer Gelegenheit den Versuch wiederholt und durch genauere Einstellung des Spektrographen die Visierung parallel der Lamelle verbessert. Die so erhaltenen Bilder zeigen die Stufe in der Registrierkurve nicht mehr; Fig. 2 gibt eine solche Schwärzungskurve wieder, wie wir sie an vier verschiedenen Aufnahmen ohne größere Unterschiede erhalten haben. Von der Stufe ist nichts mehr zu sehen; wir halten daher die in der Aufnahme Nr. 388b enthaltene Anomalie für einen reinen Versuchsfehler und alle darauf beruhenden Schlüsse für hinfällig.

2. Die soeben erwähnten Aufnahmen waren

1) Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927.

1) Axialität S. 39. J. Stark, Physik. Zeitschr. **28**, 424, 1927.

2) Versuchsanordnung s. Axialität S. 55.

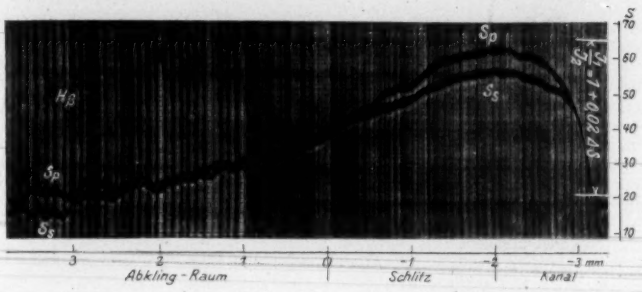


Fig. 2.

gemacht worden, um den von K. L. Hertel[1]) beschriebenen und von E. Rupp[2]) wiederholten Versuch einer Beeinflussung der abklingenden Polarisation durch ein elektrisches Querfeld zu untersuchen. Wir haben von einem solchen Effekt bei Feldern bis 1000 Volt/cm keine Spur erhalten, die Kurven mit und ohne Feld zeigten keinen merklichen Unterschied. Dies besagt aber nichts gegen die Realität des Effekts, denn in unseren sämtlichen Versuchen klingt die Polarisation so rasch ab, daß der Strahl beim Eintritt ins Feld, 1 mm unterhalb des Schlitzendes nicht mehr polarisiert ist. Hierauf ist wohl das Ausbleiben jeden Effekts zurückzuführen. Warum allerdings die Geschwindigkeit des Polarisationsabfalls bei den verschiedenen Beobachtern so große Unterschiede zeigt, ist nicht geklärt und deutet auf eine Fehlerquelle unbekannter Art hin.

3. Die eben genannten Versuche von E. Rupp enthalten aber eine Beobachtung, die uns für diesen ganzen Fragenkomplex wesentlich und gleichzeitig schwer erklärlich erscheint. Im Gegensatz zu K. Hertel, der die Polarisationen durch Zerlegung der beiden senkrecht aufeinander schwingenden Lichtkomponenten und Vergleich der getrennten Bilder bestimmt, verwendet Herr Rupp einen Babinetkompensator in der etwas ungewöhnlichen Stellung im divergenten Licht und bestimmt Polarisationsänderungen durch Messung der Streifenverschiebung. Er zieht hieraus mit Recht den Schluß, daß die Polarisationsänderungen im Feld als Phasenänderungen aufzufassen sind. Nach Figur 10a Taf. XV ist eine solche Streifenverschiebung aber auch ohne Feld gemessen, so daß man schließen muß, daß das Verschwinden der Polarisation auch in diesem Fall auf demselben Grund beruht; wie eine Phasenverschiebung in Abwesenheit jedes äußeren Feldes[1]) zustandekommen soll, ist uns ein Rätsel. Hierzu kommt die erstaunliche Schärfe des Streifensystems; die geringe, in der Abklingung rasch verschwindende Polarisation (Herr Rupp erhält hier $\frac{J_p}{J_s} = 1{,}20$) ist bisher allgemein so aufgefaßt worden, daß sich dem in der Hauptsache unpolarisierten Licht ein geringer Anteil linear polarisierter Intensität überlagert, dessen Vektor seine Orientierung in der Abklingung aus unbekannten Gründen rasch verliert. Wenn diese Auffassung richtig ist, so müßte das Streifensystem, dessen Schärfe bekanntlich den Polarisationsgrad wiedergibt, von Anfang an undeutlicher sein, der Effekt ohne Feld müßte nicht in einer Verschiebung, sondern einer zunehmenden Verwaschung der Streifen bestehen, wovon nichts zu sehen ist. Wir haben mit dem Babinetkompensator nicht gearbeitet, aber bei Untersuchung des polarisierten Kanalstrahls mit der Savartschen Platte niemals annähernd so scharfe Streifen erhalten. Da rein optisch zwischen Phasenverschiebung und Verschwinden einer Polarisation ein großer Unterschied ist, bedarf diese Frage der Aufklärung.

4. Wir wenden uns nunmehr zu den Polarisationsmessungen an Helium bzw. den von J. Stark[2]) und E. Rupp[3]) veröffentlichten Zahlen. Da die Tatsache der polarisierten Emission des Kanalstrahls an Wasserstoff seit langem feststeht, sehen wir den Zweck einer Untersuchung an einem anderen linienreicheren Stoff vor allem in der Gewinnung vergleichbarer Werte; die Fehler der Messung müssen also wesentlich kleiner sein als die Unterschiede des Effekts an den verglichenen Linien. Daß diese Bedingung

1) K. L. Hertel, Phys. Rev. **29**, 848, 1927.
2) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 515, 1928.

1) Eine Einwirkung des erdmagnetischen Feldes kommt nach H. Rupp nicht in Betracht; s. Ann. **81**, S. 617, 1926.
2) Axialität S. 82ff.
3) E. Rupp, Ann. d. Phys. **81**, 615, 1926.

bei den genannten Beobachtern erfüllt war, bezweifeln wir. Die Werte von Rupp entstammen dem abklingenden Strahl, der nach seiner damaligen Ansicht besonders stark polarisiert sein sollte[1]) und nach seinen jetzigen Ergebnissen seine Polarisation so rasch verliert, daß er für die Gewinnung vergleichbarer Werte höchst ungeeignet ist. Außerdem ist die Apparatpolarisation ungenügend korrigiert, wie schon Stark[2]) bemerkt hat. Die jetzt veröffentlichte Schwärzungskurve[3]) ändert hieran nichts; denn sie zeigt zwar, daß die Quarzlinse die Polarisation des Dreiprismenspektrographen in der Nähe von 4300 Å kompensiert hat, diesseits und jenseits dieser Wellenlänge bleiben aber Restpolarisationen übrig, die gegenüber der Kleinheit der untersuchten Effekte sehr wohl von Einfluß sind. Da die Kurve nicht bis ins grüne Gebiet reicht, wo mehrere gemessene Linien liegen (4922, 5016, 5048), außerdem der Intensitätsmaßstab fehlt, so läßt sich die Größe des Fehlers zwar nicht ablesen, die ungleichen Linienhöhen bei 4070 sind aber aus der Kurve ersichtlich. Bei der Anordnung des Herrn Stark (Glimmerplättchen) lief die Apparatpolarisation von —20 Proz. bei 3889 bis + 30 Proz. bei 5876. Wenn der Ausgleich mit der Quarzlinse auch besser ist, so genügt er doch nicht, um ohne zahlenmäßige Berücksichtigung der Apparatpolarisation messen zu können.

Bei den von Herrn Stark veröffentlichten Zahlen ist dieser Fehler korrigiert; daß die Sicherheit der Messung aber auch hier zu wünschen übrig läßt, ist durch die zahlreichen Bemerkungen „ungenau" zugegeben. Leider haben seither vorgenommene Nachprüfungen ergeben, daß diese Ungenauigkeit so weit geht, daß z. B. die Linie *He* 3889, für die Herr Stark als ruhendes Intensitätsverhältnis 0,98, als bewegtes 0,75 angibt, also Überwiegen der senkrecht zum Strahl schwingenden Komponente, in Wirklichkeit parallel zum Strahl polarisiert ist, und zwar im Betrag von 15—20 Proz. Ein so großer Fehler konnte nur entstehen, weil der Wert 0,75 einer einzigen unterexponierten Aufnahme entnommen wurde; auf ihm aber beruht ganz wesentlich der Schluß, daß die Hauptserienlinien des Helium umgekehrt polarisiert sind wie die Linien der diffusen Nebenserien. Eine so große „Ungenauigkeit" nimmt den Versuchen den besten Teil ihrer Beweiskraft.

5. Axialität der Intensität. Unter diesem Namen versteht Herr Stark die von ihm im Jahre 1910 gefundene Erscheinung[4]), daß der bewegte Kanalstrahl nach vorne (in Richtung seiner Bewegung) und nach hinten (in entgegengesetzter Richtung) mit verschiedener Intensität strahlt. Dasselbe Ergebnis erhielt H. Rausch von Traubenberg[1]) nach einer abgeänderten Methode. Daß beide Resultate, welche mehr den Charakter eines Rohversuchs als einer Messung tragen, einer Nachprüfung bedurften, betont Herr Stark mit den Worten[2]): „Jemand, der den beschriebenen Versuch nicht selbst sorgfältig durchgeführt hat, mag aus dem angegebenen Grunde die Wirklichkeit des Ergebnisses an den *Hg*-Linien bezweifeln." Ebenso springen die Vorzüge der neuen von Herrn Stark ausgedachten Methode der Winkelspiegel[3]) in die Augen. Eine erhöhte Sicherheit kann dieselbe aber auch nur dann geben, wenn sich die Messungen deutlich aus den Versuchsfehlern herausheben. Als „Axialität" ist jetzt das Verhältnis J_{45}/J_{135} der unter 45^0 bzw. 135^0 gegen die Strahlrichtung ausgesandten Lichtmengen verstanden, und dieses weicht bei den Messungen, die Herr Stark veröffentlicht hat, zum allergrößten Teil um weniger als 10 Proz. von der Einheit ab. Die sichere Feststellung so kleiner Effekte erfordert infolge der unvermeidlichen Fehler der photographischen Methode (Plattenkorn, Schleierzacken) eine genügende Wiederholung der Aufnahmen und eine sehr unparteiische Photometrierung; die das Hartmannsche Photometer auch dem geübtesten Auge nicht immer liefert; diese Bedingung war in der besprochenen Versuchsreihe nur sehr unvollkommen erfüllt.

Außerdem ist aber seither unsere Aufmerksamkeit auf einige besondere, diesem Experiment anhaftende Fehlerquellen gelenkt worden, die wir noch besprechen müssen:

6. Überdeckungen: Es ist allgemein anerkannt, daß, wenn die Schwärzungskurven benachbarter Linien so nahe aneinander rücken, daß die eine Linie nur noch als kleiner Buckel in der Erhebung der anderen sichtbar ist, ein Intensitätsvergleich kaum mehr möglich ist. Wenn also Herr Stark neben der bewegten *He*-Linie 3889 noch die vielleicht als Verbreiterung kenntliche ruhende Komponente nach einem uns sonst unbekannten Verfahren mißt, obwohl die Registrierkurve nicht einmal eine Andeutung eines solchen Buckels zeigt[4]), so können wir ihm hier nicht folgen. Es hat sich aber gezeigt, daß sogar die anscheinend ziemlich weit entfernte Vergleichslinie N_2 3914 auf die bewegte Linie 3889

1) E. Rupp, Physik. Zeitschr. **27**, 796, 1926.
2) Axialität, Anmerkung S. 62.
3) Ann. d. Phys. **85**, Tafel XIV, 1928.
4) J. Stark, Physik. Zeitschr. **11**, 179, 1910.

1) R. v. Tr. Physik. Zeitschr. **25**, 606, 1924.
2) Axialität S. 86.
3) Axialität S. 87 ff.
4) S. Axialität, Tafeln VII u. X.

störend einwirkt. Wir geben in Fig. 3 eine Registrierung der Aufnahme U_9, der gleichen, der das Bild auf Taf. X „Axialität" entstammt, die auch noch mit dem Münchner Photometer ausgeführt war und sich von der von Herrn Stark veröffentlichten Kurve nicht wesentlich unterscheidet. Man sieht auf derselben, daß die Schwärzungskurven der aufeinander kopierten Intensitäten J_{45} und J_{135} zwischen der zu messenden Linie 3889 und der Vergleichsbande 3914, die nach Violett abschattiert, nicht bis auf den Schleier

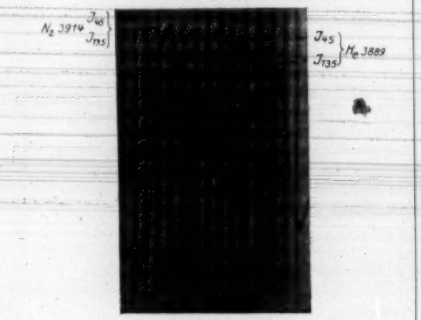


Fig. 3.

herabgeht. Da nun die rotverschobene Dopplerkomponente von 3889, J_{135}, der Bande genähert, die violettverschobene J_{45} von ihr abgerückt ist, so entsteht eine Begünstigung der ersteren Intensität. Wechselt man die Vergleichslinie und entfernt man den Stickstoff aus der Strahlung, so bleibt nach unseren seither ausgeführten eingehenden Messungen von der etwa 30 Proz. negativen Axialität ($J_{135} > J_{45}$) noch etwa 10 Proz. übrig. Der Überdeckungsfehler ist also für $^2/_3$ der gesamten zuerst gefundenen Axialität verantwortlich.

7. Die gleiche Messung enthält aber noch einen weiteren Fehler: Das von Herrn Geheimrat Wien freundlichst geliehene Prisma der Universität München, mit dem alle diese Versuche gemacht sind, ist ein älteres etwas gelbliches Glasstück, welches das äußere Violett stark absorbiert; die Linie 3889 ist auf allen Spektrogrammen die letzte sichtbare Linie. Da nun bei der Axialitätsmessung an der bewegten Linie die beiden zu vergleichenden Dopplerkomponenten um etwa 7 Å auseinanderliegen, so kann ein scharfer Abfall in der Durchlässigkeit des Prismas einen merklichen Fehler verursachen. Wir haben deshalb durch unsere gesamte Optik das kontinuierliche Spektrum einer Glühlampe photographiert und geben die Registrierkurve des violetten Endes in Fig. 4 wieder. Der scharfe Abfall, in welchem die Linie 3889 liegt, ist deutlich sichtbar. Da die Glühlampe als „grauer Strahler" von 1800—2000 Grad angesehen werden kann[1]), berechnet sich ihr wirklicher Intensitätsabfall auf etwa 3 Proz. für das erwähnte Dopplerintervall von 7 Å, während man aus der Schwärzungskurve etwa 15 Proz.

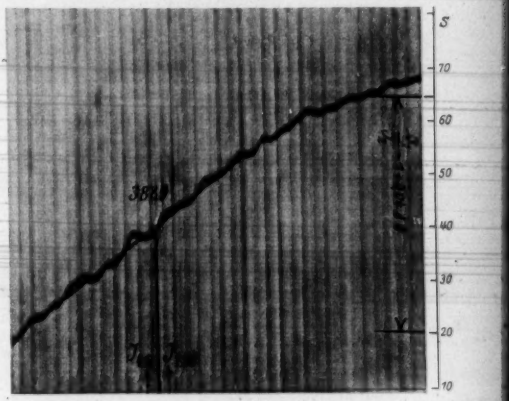


Fig. 4.

abliest. Es liegt also bei der von Herrn Stark veröffentlichten Messung, die dasselbe Prisma benutzte, nochmals ein Fehler von mindestens 10 Proz., welcher auch den nach 6. verbleibenden Rest der negativen Axialität der Linie aufzehrt. Wir sind zur Zeit noch nicht in der Lage, den

Fig. 5.

richtigen Wert endgültig anzugeben, müssen aber betonen, daß durch Aufdeckung dieser Fehler der deutlichste und größte Fall der von Herrn Stark veröffentlichten Axialitäten sich als Irrtum erweist.

1) Ann. d. Physik **27**, S. 659, 1915.

Fig. 6.

8. Ein dem vorigen nahe verwandter Fehler, bei den bisherigen Veröffentlichungen allerdings eine geringere Rolle spielt, liegt in der stellenweise sehr starken Veränderlichkeit der photographischen Empfindlichkeit mit der Farbe. Fig. 5 zeigt wieder eine Registrierung des kontinuierlichen Spektrums einer Glühlampe, diesmal den langwelligen Teil auf einer Flavinplatte; Fig. 6 dasselbe nach Sensibilisierung der gleichen Plattensorte mit Pinacyanol. Hier ist es die stark veränderliche Empfindlichkeit, welche aus dem gleichmäßigen Intensitätsabfall von Rot nach Blau, wie ihn der schwarze (oder auch der graue) Körper zeigt, die von tiefen Tälern durchzogene Schwärzungskurve hervorbringt. Man sieht, daß die Flavinplatte bei *He* 5876, die Pinacyanolplatte bei H_α einen Abfall für das Dopplerintervall unseres Versuchs zeigt, der in beiden Fällen etwa 3 mm beträgt, was einem Intensitätsabfall um 12 Proz. entspricht, der ausschließlich auf die photographische Platte zurückgeht und bei einer Messung der Axialität an diesen Linien Fehler von entscheidender Größe hervorbringt; man sieht auch, daß die Sensibilisierung den Abfall bei 5876 stark gemildert hat, so daß diese Fehlerquelle durch rein photographische Mittel zu beseitigen ist.

9. Herr Stark hat auch das Intensitätsverhältnis S_{90}/J_{45} zur Messung herangezogen und auch hier Abweichungen von der Einheit festgestellt. Diese Messung ist zunächst nur als eine andere Form der Polarisationsbestimmung aufzufassen; denn da jede Schwingungskomponente sich transversal fortpflanzt, so folgt, wenn der einfache Polarisationstypus des linearen Oszillators vorliegt, z. B. aus einer Polarisation 1,50 (H_β in Helium nach Herrn Stark) für J_{90}/J_0 ein Wert 1,25 und für J^{90}/J_{45} 1,125. Infolge Axialität oder sonstiger unbekannter Effekte können hiervon Abweichungen eintreten. Erst wenn man diese erfassen kann, liegt etwas Neues vor. Es handelt sich also im obigen Beispiel um die zahlenmäßige Ermittelung einer kleinen Abweichung von der Zahl 1,125, die zur Zeit die Leistungsfähigkeit des Experiments schon bei ruhenden Linien überschreitet. Vollends unmöglich aber wird dieselbe an bewegten Linien, wo eine verbreiterte Dopplerkomponente mit der nicht verbreiterten Mittelkomponente verglichen werden soll. Denn eine Verbreiterung im Dopplereffekt ist immer vorhanden und bei Registrierung auch im Gebiet kleinster Dispersion unseres Spektrographen nachweisbar. Diese Schwierigkeit macht die an sich heikle Messung noch unsicherer; wir halten deshalb diese Form des Versuchs überhaupt für ungeeignet.

Aus vorstehender Kritik soll nicht der allgemeine Schluß gezogen werden, daß die besprochenen Effekte nicht reell seien, was wir zur Zeit nicht entscheiden können; wohl aber behaupten wir, daß die bisherigen Versuche zu ungenau sind, um die Natur der Erscheinung auch nur qualitativ zu klären. Es handelt sich bei den bisher untersuchten Linien um Effekte, die nur durch eingehende Diskussion der Fehlerquellen und Erreichung einer anzugebenden Meßgenauigkeit sichergestellt werden können. Erst in dieser Durchbildung wird der Versuch die normale Sicherheit des physikalischen Experiments beanspruchen können.

(Eingegangen 11. April 1928.)

Nachtrag zur Arbeit: Beziehungen zwischen Wärmeübergang und Reibung[1]).

Von A. Sellerio.

1. Prof. ten Bosch macht mich darauf aufmerksam, daß die von mir als (IV) bezeichnete

1) A. Sellerio, Physik. Zeitschr. **29**, 55, 1928. Es sei gelegentlich bemerkt, daß die vorletzte Formel auf Seite 57, erste Spalte offenbar $H = \frac{R \cdot c\rho\,(T_1 - T_m)}{u_m - u_1}$ heißen soll.

Formel aus einer von ihm aufgestellten Gleichung (Z. V. D. I. 1926. S. 912 oder „Wärmeübertragung" Berlin 1926) ohne weiteres abgeleitet werden kann.

2. In seiner brieflichen Mitteilung bemerkt er, daß die Unsicherheit betreffend des Verhältnisses u_1/u_m nicht so bedeutend sein soll, da die bis jetzt bekannten Versuche 0,33 — 0,34, bzw. 0,35 und 0,38 (Schätzung) ergeben haben. Nach obigen Zahlen, weicht u_1/u_m nicht sehr vom $^1/_3$ ab; so daß, in dieser Annahme, Formel (IV) direkt ausgewertet werden kann, da sie die Form annimmt

$$h \sim \frac{\lambda \cdot \mu c_p}{8} \cdot u_m \cdot \frac{3}{2 + \frac{c_p \mu}{\lambda}}, \qquad \text{(IV')}$$

in welcher alles bekannt ist. Immerhin sind weitere, umfangreiche Versuche auf diesem Gebiete sehr erwünscht.

3. Betreffend der Beziehungen zwischen Wärmeaustausch und Strömungswiderstand, sei ferner auf die grundlegende Arbeit von L. Prandtl (Physik. Zeitschr. **11**, 1072, 1910), sowie auf die bekannten, von ihm erwähnten Versuche Nusselts hingewiesen.

Formel (IV), die ich aus derjenigen von Taylor abgeleitet habe, kann ebenso schnell aus den Formeln (7a), (17), der Prandtlschen Arbeit durch Einführung der Reibungszahl λ abgeleitet werden.

Palermo, Istituto di fisica tecnica R. Scuola d'Ingegneria.

(Eingegangen 1. Juni 1928.)

BESPRECHUNGEN.

M. Shibusawa, A Description of the Damages done by the Great Earthquake of Sept. 1, 1923 to the Electrical Installations in Japan. Japanese Electrotechn. Comm. Nr. 21, Marunouchi, Tokyo, April 1925. 66 S. mit zahlreichen Abb.

Der Verf. beschreibt die Schäden, welche die elektrotechnischen Einrichtungen in Japan bei dem großen Beben erlitten. Einige Angaben sind von allgemeinem Interesse, so die bei dem Beben festgestellten Beschleunigungen des Erdbodens, welche stellenweise die Hälfte der Schwerbeschleunigung erreichten, sodann die Tatsache, daß selbst in den am stärksten erschütterten Gebieten sowohl die Wasserleitung-Tunnels wie die Bahntunnels höchstens an den Ausgangsöffnungen beschädigt wurden, im Innern dagegen nur vereinzelt ganz unbedeutende Risse erlitten. Es zeigt dies wieder, daß die Bodenbewegungen (abgesehen vielleicht von den Bruchflächen selbst) unterhalb der Erdoberfläche schnell abnehmen, und daß die übliche Darstellung der Isoseisten (= Flächen gleicher Erdbebenwirkungen) durch kugelähnliche Flächen um den Herd falsch ist. Die Isoseisten schmiegen sich vielmehr ganz eng an die Erdoberfläche an, ohne den Herd zu umschließen. An der Herdfläche selbst ist natürlich die Bewegung ebenfalls größer. Gutenberg.

G. Mahler, Physikalische Formelsammlung. (Sammlung Göschen Nr. 136.) 5., völlig umgearb. Aufl. v. K. Mahler. kl. 8°. 162 S. Mit 71 Fig. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1927. Geb. M. 1.50.

Das Büchlein ist gedacht als ein Mittel, um sich rasch das Wichtigste aus einem physikalischen Kapitel wieder ins Gedächtnis rufen zu können. Gegenüber früheren Auflagen ist bemerkenswert, daß die neuere Entwicklung in der Weise berücksichtigt wurde, daß eine Anzahl neuer Kapitel (Strömungslehre, optische und elektrische Strahlung, Induktion, Theorie der Materie) eingefügt wurde. E. Nies.

R. Lang, Experimentalphysik I. Mechanik der festen, flüssigen und ganzen Körper. (Sammlung Göschen Nr. 611.) 3. Aufl. kl. 8°. 146 S. Mit 125 Fig. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1926. Geb. M. 1.50.

Das Büchlein enthält auf gedrängtem Raum in geschickter Darstellung das Wesentliche aus der Mechanik in der Reihenfolge: Idealisierte Materie, wirkliche Materie. Gegenüber früheren Auflagen finden sich als neu Ausführungen über Foucaults Pendel, Kreiselkompaß, moderne Luftpumpen, Magnuseffekt. E. Nies.

W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. 8°. VIII u. 232 S. Halle (Saale), W. Knapp. 1924. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Die vorliegende zweite Auflage stellt im wesentlichen einen unveränderten Abdruck der ersten dar. Vgl. die Besprechung in dieser Zeitschrift **21**, 336, 1920.

In einem kurzen Anhang nimmt der Verfasser zu einer Reihe inzwischen erschienener Veröffentlichungen und zu einzelnen Fragen Stellung. Einer Empfehlung bedarf diese klassische Monographie nicht, da sie sich wohl in den Händen aller befindet, die von irgendeiner Seite her mit der Anwendung der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Probleme sich beschäftigen. H. v. Halban.

E. Wicke, Konforme Abbildungen. (Mathematisch-physikalische Bibliothek 73). 8°. 59 S. Mit 38 Fig. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1927. Kart. M. 1.20.

Das Bändchen behandelt die allereinfachsten konformen Abbildungen, wobei an Vorkenntnissen nur die Differential- und Integralrechnung der Schule vorausgesetzt ist. Trotzdem bringt der Verfasser auf den wenigen Seiten eine Fülle anregenden Stoffes. E. Hilb.

R. Mayer, Beiträge zur Dynamik des Himmels und andere Aufsätze. Herausgegeben von B. Hell. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 223.) 8°. 104 S. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft. 1927. M. 4.80.

Neben der im Titel angegebenen größeren Abhandlung von Robert Mayer, welche einen ersten Versuch darstellt, den Wärmesatz auf kosmische Verhältnisse (Entstehung der Sonnenwärme, Ebbe und Flut, innere Wärme der Erde) anzuwenden, kommen noch kleinere Aufsätze und Vorträge zum Abdruck: Über notwendige Konsequenzen und Inkonsequenzen der Wärmemechanik. Über Erdbeben. Über Ernährung. Über Auslösung. Die Auswahl gibt ein vortreffliches Bild der vielseitigen Gedanken von Robert Mayer, dem Naturforscher, Arzt und Philosophen. Freilich werden auch hier, wie so oft in der Geschichte der menschlichen Geistesentwicklung, die Grenzen eines großen Prinzips weiter gesteckt, als es sich dann in der Folgezeit als durchführbar erwiesen hat. A. Kopff.

Tagesereignisse.

10. Hauptversammlung d. Deutschen Gesellschaft f. Metallkunde am 23.—26. Juni 1928 in Dortmund.

Tagesordnung:

Sonntag, den 24. Juni

Vorträge: **Gase in Metallen**

a) **Aufnahme von Gasen durch Metalle (Physikal.-chem. Grundlagen).** Von Prof. Dr. A. Sieverts, Jena.

b) **Die technologische Bedeutung der Gase in den Metallen.** Von Dr.-Ing. E. H. Schulz, Dortmund.

c) **Neuzeitliche Verfahren zur Untersuchung der Gase in Metallen.** Von Dr.-Ing. W. Hessenbruch, Bochum.

d) **Über schädliche und nützliche Wirkungen der Gase im Stahl.** Von Dr.-Ing. F. Rapatz, Büderich, Kr. Neuß.

e) **Sonderfragen auf dem Gebiet der Nichteisenmetalle** (Aluminiumlegierungen, Kupfer, Messing, Bronze, Blei). Von J. Czochralski, Frankfurt a. M.

f) **Technische Eigenschaften der im Vakuum geschmolzenen Metalle.** Von Dr. W. Rohn, Hanau a. M.

Montag, den 25. Juni

Dr. E. Schmid, Berlin-Dahlem:
Bedeutung der mechanischen Zwillingsbildung für Plastizität und Verfestigung

Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt:
Beobachtungen über die Gleitvorgänge im Zink und Kadmium beim Walzen

Prof. Dr. M. v. Schwarz, München:
Die Anwendung des Polarisations-Mikroskopes bei der Untersuchung von Kupferlegierungen

Dr.-Ing. M. Haas, Aachen:
Neuere dilatometrische Untersuchungen

Dr. W. Köster, Dortmund:
Interkristalline Korrosion des Nickels

Prof. Dr. W. Guertler, Berlin:
Untersuchungen der Säurefestigkeit des Systems Chrom-Eisen-Nickel

Prof. Dr. Fr. Sauerwald, Breslau:
Einige neue Versuche zur Herstellung synthetischer Körper aus Metallpulvern

Dr. E. Scheil, Dortmund:
Beitrag zur Transkristallisation des Aluminiums

Prof. Dr. W. Guertler, Berlin:
Kernbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Aluminiumvergütung

Dr.-Ing. G. Sachs, Berlin-Dahlem:
Festigkeitseigenschaften von Kristallen einer vergütbaren Aluminiumlegierung

Prof. Dr. W. Fraenkel, Frankfurt a. M.:
Neue Untersuchungen an vergütbaren Aluminiumlegierungen

Dr.-Ing. C. Haase, Berlin-Siemensstadt:
Verhalten von Mangan im Aluminium

Dr. G. Masing, Berlin-Siemensstadt:
Röntgenometrische Verfolgung des Vergütungsvorganges in Beryllium-Kupferlegierungen

Dr. O. Dahl, Berlin-Siemensstadt:
Volumenänderungen beim Vergüten von Beryllium-Kupferlegierungen

Dienstag, den 26. Juni

Besichtigungen: Hüttenwerk Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmunder Union, Dortmund — Eisen- und Stahlwerk Hoesch A.-G., Dortmund — Forschungsinstitut der Vereinigten Stahlwerke A.-G., Dortmund — Kupfer- und Messingwerk C. Heckmann A.-G., Duisburg.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für Chemie an der Universität Münster Dr. Wilhelm Glund zum a. o. Professor ebenda, die Privatdozenten an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Friedrich Merkel (Kälte-Technik) und Dr. August Klughardt (Physik) zu a. o. Professoren ebenda, der Professor für physikalische Chemie der Universität Sheffield F. G. Tryhorn zum Professor der Chemie am University College in Hull, Dr. Glasstone zum Professor der physikalischen Chemie an der Universität Sheffield.

Ehrung: Dem Verlagsbuchhändler Theodor Steinkopff in Dresden, Schatzmeister der Kolloid Gesellschaft wurde von der Technischen Hochschule Dresden die Würde eines Dr. Ing. e. h. verliehen.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Frankfurt a. M. Geh. Regierungsrat Dr. Arthur Schoenflies, der frühere ord. Professor der technischen Physik an der Universität Innsbruck Dr. Ottokar Tumlirz, der ord. Professor der angewandten medizinischen Chemie an der Universität Wien Dr. Emil Fromm, der Professor der Chemie Robert Lepetit in Mailand.

Gesuche.

Die Schule Schloß Salem (Baden)
sucht einen erfahrenen und wissenschaftlich interessierten
Physiker
der die Methoden der Arbeitsschule kennt und sich zutraut, die Neueinrichtung eines Laboratoriums zu organisieren.
Bewerbungen sind zu richten an:
Schule Schloß Salem (Baden)

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.